This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK GENT
9000000003706

chem 385 B

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE TECHNIQUE

Digitized by Google

Paris. — Typographie de Firmin Didot frères, fils et Cie, rue Jacob, 56

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE TECHNIQUE

APPLIQUÉE

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

A LA PHARMACIE ET A L'AGRICULTURE

PAR

M. G. BARRUEL

EX-PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
ANCIEN ESSAYEUR DE LA FABRICATION DES MONNAIES

TOME SIXIÈME

Consacré à la chimie organique générale (*suite*)

PARIS

LIBRAIRIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES, FILS ET Cie

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE

RUE JACOB, 56

1861

Toute réserve de reproduction et de traduction de cet ouvrage dans les pays étrangers est faite conformément à la loi

Digitized by Google

Digitized by Google

CHIMIE TECHNIQUE

APPLIQUÉE

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

A LA PHARMACIE ET A L'AGRICULTURE.

CHIMIE ORGANIQUE.

RÉSINES, GOMMES-RÉSINES ET BAUMES.

Les résines sont des substances plus ou moins solides, généralement colorées en jaune ou en brun, quelques-unes sont rouges ou vertes : elles sont rarement incolores ; elles ne sont pas volatiles sans décomposition, mais fondent en un liquide visqueux, qui se solidifie par le refroidissement et devient lisse à la surface ; leur densité varie de 0,92 à 1,2. Elles ont une cassure vitreuse quand elles sont dures ; souvent elles peuvent être réduites en poudre à froid. Elles ne conduisent pas l'électricité, et s'électrisent par le frottement. Elles brûlent facilement, avec une flamme vive, mais en répandant beaucoup de fumée ; c'est pourquoi elles servent fréquemment à la fabrication du *noir de fumée*. Par la distillation sèche elles donnent des carbures d'hydrogène gazeux et liquides, un peu d'acide carbonique et d'eau : la cornue contient un résidu charbonneux brillant. Elles sont très-répandues dans les végétaux ; presque toutes les plantes en contiennent, c'est un des principes immédiats les plus fréquents ; elles présentent assez de différences pour qu'on puisse facilement les distinguer les unes des autres. Leur nombre est très-considérable ; nous n'en mentionnerons que quelques-unes, les plus importantes par la grande quantité que les plantes en fournissent et par les applications qu'on en fait dans les arts et dans la médecine.

Les résines qui exsudent des végétaux sont souvent un mélange

Digitized by Google

de résine et d'une huile essentielle, qui leur donne une certaine fluidité et peut les faire couler pendant l'été. Les résines ne sont pas solubles dans l'eau, mais le sont dans l'alcool; leur dissolution dans l'alcool absolu les abandonne souvent en cristaux par l'évaporation spontanée; la dissolution dans l'alcool aqueux rougit le tournesol. L'eau précipite les résines de leur dissolution alcoolique : la liqueur devient laiteuse; la résine, qui se réunit peu à peu, retient une certaine quantité d'eau, et est assez molle pour être pétrie; elle redevient dure quand l'eau est évaporée. Les résines sont aussi solubles dans l'éther, les huiles essentielles, et à chaud dans les huiles grasses. Cette solubilité, qui est variable, est utilisée pour la fabrication des vernis, à l'alcool, à l'essence, et pour les vernis gras. Elles se dissolvent aussi dans le sulfure de carbone.

Le chlore blanchit les résines en les altérant dans leur composition : une partie de l'hydrogène est éliminée, et une proportion équivalente de chlore s'y substitue. L'acide sulfurique les dissout à froid, l'eau les en précipite sans altération ; mais à chaud les résines sont altérées : il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, et il reste une matière charbonneuse. L'acide chlorhydrique concentré les dissout; l'acide nitrique les dissout d'abord, puis les attaque à chaud, en dégageant des vapeurs nitreuses et en formant des produits qui varient selon le temps pendant lequel on le fait réagir ; ce sont ordinairement des acides particuliers, dont nous dirons quelques mots plus loin; une matière d'un jaune foncé, visqueuse, soluble dans l'eau et l'alcool, amère, azotée; ensuite un autre substance, à laquelle on donne le nom de *tannin artificiel*, ou acide *oxyphénique*, ou *oxypicrique*; enfin, souvent de l'acide oxalique. L'acide acétique dissout aussi quelques résines.

Les alcalis dissolvent les résines, et forment des combinaisons salines, qui sont des résinates, ou savons de résine, solubles dans l'eau et non précipités par le sel marin ; ces combinaisons moussent comme les dissolutions de savons gras; les résines se combinent aussi avec les autres oxydes métalliques.

M. Unverdorben en étudiant les résines (*Ann. de Poggend.*, t. VIII, XI, XIV) a été conduit à les séparer en deux groupes : les unes, qu'il nomme *positives* ou indifférentes, ne se combinent pas avec les bases ; ainsi elles ne se dissolvent ni dans la potasse ni dans la soude caustiques; les autres sont *négatives* à divers degrés, et se combinent d'autant plus facilement avec les bases qu'elles sont plus négatives; ainsi, les unes se combinent à froid avec l'am-

Digitized by Google

moniaque liquide et à chaud avec les alcalis carbonatés, les autres ne se combinent pas avec l'ammoniaque, ne décomposent pas les carbonates alcalins, et leurs dissolutions alcooliques ne donnent pas de précipité de résinate de cuivre quand on y ajoute de l'acétate de de métal. Ces résines n'exercent aucune action sur le papier bleu de tournesol.

Quelques-unes sont en partie solubles dans l'eau; dans ce cas elles contiennent une certaine quantité de gomme : l'assa fœtida, la gomme ammoniaque, la gomme gutte sont de ce genre; on les nomme *gommes-résines.*

Certaines résines acquièrent une mollesse assez grande quand on les chauffe légèrement; elles sont toujours très-odorantes, et doivent cette odeur, souvent agréable, à une huile essentielle qui s'y trouve à l'état de mélange et qu'on en dégage en les faisant bouillir avec de l'eau qui distille avec l'essence. On les désigne par le nom de *baumes;* quelques-uns de ces baumes contiennent des acides d'une nature différente de celle des acides résineux; tels sont les acides benzoïque et cinnamique.

Dans presque tous les cas, d'ailleurs, les résines végétales sont le résultat de l'oxydation d'huiles essentielles; il n'est donc pas étonnant de trouver des résines qui en contiennent : c'est qu'alors l'essence n'a pas pu être entièrement oxydée dans l'intérieur, où l'air ne pouvait pénétrer. Les résines minérales, que l'on trouve dans certains fossiles, n'ont pas été produites par exsudation; il est probable quelles doivent leur formation à l'action de la chaleur, sous pression, sur des végétaux antédiluviens.

RÉSINES DE TÉRÉBENTHINE.

La térébenthine est une matière résineuse, qui s'écoule d'un assez grand nombre de conifères, les pins, sapins, mélèzes, etc., au moyen d'incisions (de 3 centimètres de hauteur sur 7 millimètres de profondeur) qu'on y pratique le long du tronc, après avoir enlevé une bande d'écorce de 12 centimètres de large sur 30 centimèt. de haut, et à 6 ou 7 centimètres au-dessus du sol, lorsque ces arbres ont de trente à quarante ans. On fait à leur pied un creux dans lequel vient se réunir la térébenthine, qui coule pendant tout le temps que la sève est en mouvement, c'est-à-dire depuis mars jusqu'à octobre. La térébenthine qu'on y recueille est mélangée de corps

Digitized by Google

étrangers, terre, feuilles, débris d'écorce : on la filtre à travers de la paille. Sur le bord de la plaie par laquelle la térébenthine s'écoule il s'en dessèche sous forme de croûtes en bourrelet : cette matière, qui est le *galipot*, est d'un blanc jaunâtre. Les arbres produisent de la térébenthine pendant soixante-quinze années, et en donnent environ 4 kilogrammes par arbre. Après ce temps on les abat; on les distingue de ceux dont on n'a pas retiré de résine, par le nom de *bois saigné*, et ils peuvent servir pour tous les usages; on les carbonise dans des fours en terre, où la combustion lente donne le goudron, en distillant *per descensum*. Enfin, la paille à travers laquelle on a filtré la térébenthine brute donne par sa combustion une sorte de résine poisseuse, qui est la *poix noire*.

Les térébenthines qu'on trouve dans le commerce sont de diverses sortes, et n'ont pas les mêmes qualités; on les distingue par des dénominations différentes, et leur prix varie; la plus commune, qui vient du côté du Rhin, ou térébenthine de Strasbourg, provient des sapins; celle des Landes, ou de Bordeaux, est meilleure : elle est extraite du pin maritime. Celle dont le prix est le plus élevé est celle de Venise ou de Briançon, qu'on retire du mélèze. Les essences qui en proviennent ont la même odeur; mais celle qui est extraite des térébenthines de Suède et de Norvège a une odeur désagréable particulière. Ces térébenthines ont des pouvoirs rotatoires différents; ainsi, celle de Bordeaux dévie la lumière polarisée à gauche, ainsi que l'essence qu'on en retire; celle de Venise la dévie à droite, mais son essence la dévie à gauche. La térébenthine du *pinus tæda*, qu'on reçoit en Angleterre, la dévie à gauche, tandis que son essence la dévie à droite.

Pour séparer l'essence de la résine, on distille la térébenthine avec de l'eau dans de grands alambics de cuivre; on en retire ainsi environ 25 pour 100 du poids de la térébenthine : ce qui reste dans la cucurbite est la résine connue sous les noms de *colophane*, *brai sec*, ou *arcanson*.

Dans les pharmacies on cuit la térébenthine de Venise en la faisant bouillir dans une bassine avec de l'eau, jusqu'à ce qu'en en jetant dans de l'eau froide elle prenne une consistance solide : on la retire alors, on la malaxe en la tirant dans tous les sens : c'est ce qu'on nomme *térébenthine cuite*. En médecine, la térébenthine est employée contre le ténia, les névralgies, les affections des voies urinaires; la térébenthine cuite est employée en pilules de 22 centigrammes : on fait aussi des pilules avec la térébenthine non cuite,

Digitized by Google

en prenant parties égales de térébenthine de Venise et de magnésie calcinée. On fait une eau de térébenthine pour les affections de la peau, celles des voies urinaires et respiratoires, en triturant dans un mortier pendant une demi-heure 1 partie de térébenthine avec 6 d'eau de rivière, puis on laisse déposer; on s'en sert principalement pour les catarrhes de la vessie; l'action qu'elle produit est lente. Il est à remarquer que la térébenthine, qui donne dans l'état normal une odeur de violette très-forte aux urines ne leur communique cette odeur que quand la maladie cesse.

RÉSINES DE LA TÉRÉBENTHINE, $C^{40}H^{30}O^{4}$ ou $C^{40}H^{29}O^{3}$, HO.

La résine qu'on trouve après la distillation de l'essence de térébenthine est le résultat de l'oxydation de cette essence : elle est formée par la réunion de trois résines, qu'on peut retirer de la colophane, qui sont la résine α, ou *acide pinique*, qui ne cristallise pas ; la résine β, ou *acide sylvique*, qui est cristallisable; enfin, la résine γ, ou acide *pimarique*, également cristallisable. Toutes trois ne sont que des isomères, dont nous avons donné la formule et dont la composition en centièmes est :

Carbone.	79,47
Hydrogène.	9,93
Oxygène.	10,60
	100,00

La colophane contient en outre des traces d'une résine positive non acide.

RÉSINE α, ACIDE PINIQUE OU PIMARIQUE AMORPHE.

C'est cette résine qui constitue en grande partie la colophane : elle est amorphe; elle fond par la chaleur; à la distillation sèche elle se décompose, en donnant de l'eau, du *colophène*, du *térébène*, des huiles empyreumatiques et un résidu de charbon. La résine α est soluble à froid dans l'alcool à 72 degrés centésimaux, au moyen duquel on la retire de la colophane; elle en est précipitée par l'acétate de cuivre : ce réactif ne précipite pas la résine positive, qui se dissout aussi

Digitized by Google

dans cet alcool; le précipité cuivrique lavé à l'alcool décomposé par un acide minéral, sulfurique ou chlorhydrique, étendu d'eau, donne l'acide pinique pur.

RÉSINE β, ACIDE SYLVIQUE.

Cette résine n'est pas toute formée dans la colophane; elle se produit soit par la distillation sèche de la résine γ dans le vide, soit en faisant bouillir avec de l'alcool ce qui reste après avoir extrait la résine α. On laisse cristalliser par le refroidissement; les cristaux sont environnés d'une liqueur sirupeuse jaune : on agite avec de l'alcool pour l'enlever.

L'acide sylvique est incolore, transparent; il fond à + 125° : on peut le distiller plusieurs fois sans altération bien sensible selon Laurent. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans 10 fois son poids d'alcool : quand il a été fondu, il se dissout dans son poids d'alcool; il est plus soluble dans l'éther; il est soluble dans les essences et dans le naphthe. Selon Trommsdorff, il cristallise dans une dissolution alcoolique moyennement concentrée, sous forme de grosses tables rhomboïdales réunies en faisceaux; selon M. Unverdorben, en prismes rhomboïdaux terminés par un pointement à 4 faces; enfin, selon Laurent, en tables triangulaires.

Lorsqu'on abandonne à l'air pendant quelques semaines une dissolution alcoolique d'acide sylvique, on obtient par l'évaporation une masse gluante, qu'on a nommée acide oxysylvique; cet acide incristallisable est fusible : desséché dans le vide il a donné par l'analyse à M. H. Rose, en moyenne :

Carbone.	73,60
Hydrogène.	8,85
Oxygène.	17,55
	100,00

RÉSINE γ, OU ACIDE PIMARIQUE.

L'acide pimarique ne donne pas de cristaux perceptibles, mais seulement des masses cristallines. Laurent cependant a pu en voir la forme en plaçant sur le porte-objet d'un microscope une goutte de sa dissolution alcoolique : il se forme des ellipses qui deviennent des octogones, puis des rectangles, enfin des prismes rectangulaires et quelquefois des prismes hexagones. L'alcool n'en dissout que 10 pour

Digitized by Google

100 à + 18°, mais l'alcool bouillant en dissout un peu plus que son poids : la dissolution est précipitée par l'eau. L'acide pimarique est très-soluble dans l'éther; il fond à + 125°, mais une fois liquéfié il ne se solidifie parfaitement qu'à + 68°; il devient épais et visqueux à + 90°, et mou seulement à + 80°. Celui qui a été fondu se dissout à + 18° dans son poids d'alcool : la dissolution se fait rapidement en en triturant un gramme dans un mortier avec l'alcool. Si l'on verse la dissolution dans un verre dès qu'elle est opérée, on la voit se troubler au bout de quelque temps par la formation d'un grand nombre de cristaux elliptiques, qui ne peuvent plus se dissoudre que dans 10 fois leur poids d'alcool : il est donc probable que l'acide pimarique éprouve par sa fusion une transformation isomérique comme celle de l'acide arsénieux. Cette résine se change en résine α par son exposition à la lumière.

La dissolution alcoolique d'acide pimarique traitée par des dissolutions bouillantes d'acétates de cuivre, de plomb ou d'argent se trouble au bout de peu de temps, et laisse déposer des pimarates non cristallisés; elle ne précipite pas les dissolutions alcooliques de chlorures de baryum, strontium ou calcium : si on ajoute de l'ammoniaque, la précipitation a lieu.

L'acide pimarique se combine avec les alcalis, et forme des sels solubles dans l'alcool.

On peut retirer l'acide pimarique de la colophane dont on a extrait l'acide pinique, en le traitant par l'alcool bouillant, qui le dépose par le refroidissement; mais il est plus avantageux de l'extraire du galipot, qu'on traite par un mélange de 6 d'alcool et de 1 d'éther pour dissoudre l'essence, puis on traite le résidu par l'alcool bouillant; on abandonne la dissolution à l'abri de courants d'air ou sous une cloche ouverte par le haut; au bout de quelques jours il se dépose au fond du vase une croûte, dont l'épaisseur augmente graduellement : on ne laisse pas déposer tout l'acide, on décante la liqueur, et on dissout le dépôt dans l'alcool bouillant, qui par le refroidissement abandonne l'acide pimarique blanc et pur : la liqueur mère laisse ensuite déposer à la longue le reste de cet acide en poudre cristalline blanche.

Ces trois acides, contenus dans la colophane, donnent à la distillation sèche, conduite rapidement, du colophène, du térébène et de l'eau : la cornue retient un résidu charbonneux; si l'on distille au rouge dans les appareils à gaz, on obtient une huile brune, qui par une distillation fractionnée donne plusieurs carbures d'hydro-

Digitized by Google

gène. Entre + 130° et + 160° il passe un liquide nommé *vive essence* par les fabricants; quand cet hydrocarbure a fini de distiller, il ne passe plus rien : il se sublime un peu de naphthaline, et la température s'élève graduellement et rapidement à + 280°; alors la distillation recommence activement, et il passe une autre huile, que le commerce nomme *huile fixe :* la température s'élève peu à peu jusqu'à + 350°. La vive essence et l'huile fixe contiennent en dissolution un peu de naphthaline, qu'on sépare en les plongeant dans un mélange réfrigérant. Quand la température est arrivée à + 350°, il distille une matière noirâtre ou bleuâtre, qui se solidifie dans les récipients, et qu'on nomme matière grasse, laquelle est de la métanaphthaline : il reste un charbon noir brillant.

Ces produits sont complexes : la vive essence est composée de *retinnaphthe* ou *toluène*, qui bout à + 108°, et dont la formule est $C^{24}H^{8}$, et de *retinnyle*, isomère du *cumène*, dont la formule est $C^{18}H^{12}$, qui bout à + 150°. Enfin, l'huile fixe donne par des rectifications un carbure d'hydrogène oléagineux, dont la densité est de 0,9, qui tache le papier comme les corps gras, et qui est le *retinole :* il bout à + 380°; la densité de sa vapeur est de 7,11.

RÉSINATES.

Les résines α, β, γ, de la colophane peuvent se combiner avec des bases : elles donnent alors des résinates dont la formule est $MO, C^{40}H^{29}O^{3}$; ceux de potasse et de soude sont solubles dans l'eau et dans l'alcool : la dissolution aqueuse est précipitée par un excès d'alcali. Le sel de la résine α est amorphe, celui de la résine β est cristallisable en aiguilles, et est moins soluble dans l'eau que celui de la résine α.

Les autres résinates sont insolubles dans l'eau : le résinate α de magnésie est cependant un peu soluble; ils sont souvent fusibles; selon Laurent, le résinate β de plomb, obtenu avec une dissolution alcoolique bouillante et faible d'acétate de plomb, cristallise peu à peu en longues aiguilles très-fines, qui sont des prismes à quatre pans terminés par des pyramides, tandis que le résinate γ ne donne pas de cristaux.

ACIDES AZOMARIQUE ET TÉRÉBIQUE.

Quand on traite la colophane par une grande quantité d'acide nitrique et qu'on maintient longtemps l'ébullition, il vient à la

Digitized by Google

surface une matière jaune résineuse, qui forme une croûte solide, très-friable, et qui est l'acide *azomarique;* pour purifier cet acide et pour enlever l'acide nitrique qui y est mêlé, on le pulvérise, et on le fait bouillir et dissoudre à plusieurs reprises avec beaucoup d'eau; on égoutte, puis on pulvérise de nouveau pour le dessécher au bain-marie; il est alors en poudre jaune, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther : la dissolution alcoolique rougit le tournesol; il ne cristallise pas; il est soluble dans l'acide sulfurique, l'eau l'en précipite. Quand on le chauffe, il fond, et se décompose en donnant une petite quantité d'huile et un résidu charbonneux très-volumineux : l'analyse de cet acide par Laurent a donné :

		Calcul.
Carbone. . . .	57,4	57,4
Hydrogène. . .	5,4	5,2
Nitrogène . . .	7,2	6,7
Oxygène. . . .	30,0	30,7
	100,0	100,0

d'où il a tiré la formule douteuse $C^{40} H^{22} (NO^4) O^8$. Cet acide forme des sels solubles avec les alcalis.

La liqueur acide d'où s'est séparé l'acide azomarique, évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer au bout de quelques semaines de petits cristaux brillants d'acide térébique, qui d'après M. Bromeis sont des prismes à quatre pans terminés par une face oblique; il fond difficilement à + 200° : il se boursoufle un peu en se décomposant. A la distillation sèche il bout en se décomposant; il passe un liquide incolore, que M. Rabourdin nomme acide pyrotérébitique : il ne précipite pas le sous-acétate de plomb. L'analyse a donné :

		Calcul.
Carbone. . . .	53,20	53,16
Hydrogène. . .	6,76	6,32
Oxygène. . . .	40,04	40,52
	100,00	100,00

d'où on a tiré la formule $C^{14} H^{10} O^8$. Les sels qu'il donne avec les métaux alcalins et terreux sont très-solubles et ne cristallisent que très-difficilement; le sel de plomb est très-soluble : il donne une croûte cristalline; celui d'argent cristallise en belles houppes, soyeuses. L'a-

Digitized by Google

cide térébitique de M. Rabourdin a la même composition et les mêmes propriétés que l'acide térébique; il l'a obtenu cependant cristallisé, non-seulement en prismes, mais aussi en octaèdres cunéiformes. L'acide pyrotérébitique du même chimiste reste liquide même à — 20° : sa densité est de 1,01 ; il est huileux, il a l'odeur de l'acide butyrique, il a une saveur forte, il est très-réfrigent, il bout à + 200, il est peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et l'éther. Les pyrotérébitates sont généralement solubles et cristallisent difficilement. Gerhard pense, d'après son analyse, qu'il pourrait être un homologue de l'acide angélique, et qu'ainsi la potasse devrait le dédoubler en acide butyrique et en acide acétique. La moyenne des analyses a donné :

		Calcul.
Carbone	63,040	63,09
Hydrogène . . .	8,785	8,76
Oxygène	28,175	28,15
	100,000	100,00

RÉSINE ANTIAR.

Cette résine n'a pas reçu d'application : elle se trouve dans le suc vénéneux qui s'écoule de l'*antiaris toxicaria*, avec lequel les naturels de Java empoisonnent leurs flèches; Pelletier et M. Caventou en ont retiré la résine en traitant le suc desséché par l'alcool bouillant ou par l'éther, d'où elle se dépose par le refroidissement en flocons blancs inodores, fusibles à + 60°, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool à froid; 100 d'alcool bouillant en dissolvent 2,27, et 100 d'éther bouillant en dissolvent 66. Cette résine est très-soluble dans les huiles essentielles; elle n'a aucune des qualités vénéneuses du suc dont on la retire. M. Mulder lui donne pour formule $C^{32} H^{24} O^{2}$.

RÉSINE DE L'ARBRE A BRAI.

Cette résine, très-complexe, est extraite du *canarium album*, espèce de térébenthacée des Philippines; elle est molle, gluante, d'une odeur forte et agréable, d'un gris verdâtre; une partie est soluble dans l'eau, une autre dans l'alcool à froid. Voici sa composition d'après M. Bonastre :

Digitized by Google

Résine soluble à froid dans l'alcool. . . .	61,29
Résine soluble à chaud.	25,00
Huile essentielle.	6,25
Acide libre.	0,52
Matière extractive amère.	0,52
Corps étrangers, ligneux, etc.	6,42
	100,00

M. Baup y a trouvé quatre corps cristallisables : 1° Résine α, *Amyrine*. Elle est peu soluble à froid dans l'alcool, très-soluble dans l'éther, dans lequel elle cristallise en fibres satinées d'un vif éclat ; elle est insoluble dans l'eau ; à + 174°, elle fond en un liquide incolore, qui reste transparent quand il est solidifié. M. Baup la croit identique avec la résine élémi cristallisée.

2° Résine β, *Bréine*. Elle est soluble dans l'alcool, d'où elle se dépose en prismes rhomboïdaux, transparents : si la dissolution est saturée, les cristaux sont aciculaires quand on refroidit rapidement. La bréine fond à + 187, en un liquide incolore ; par le refroidissement elle se solidifie en une masse résineuse ; elle est insoluble dans l'eau ; il faut 70 parties d'alcool à 85° c. pour la dissoudre à la température de + 20° ; elle est très-soluble dans l'éther.

3° Résine γ, *Bryoïdine*. La Bryoïdine est solide, incolore ; sa saveur est âcre et brûlante ; elle est soluble dans l'eau, peu à froid, plus à chaud ; elle cristallise par le réfroidissement en fibres blanches, soyeuses ; la dissolution ne rougit pas le tournesol. Elle fond à + 135°, en un liquide incolore, qui se prend en une masse fibreuse mamelonnée ; elle se volatilise avant de fondre ; les vapeurs en se condensant donnent des aiguilles incolores ; elle précipite l'acétate neutre de plomb.

4° Résine δ, *Bréidine*. Cette substance est soluble dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid ; elle y cristallise en prismes rhomboïdaux, transparents, terminés par une pyramide à quatre faces : elle est assez soluble dans l'alcool, peu dans l'éther : quand on chauffe les cristaux, ils perdent leur transparence ; ils fondent à 100 et quelques degrés ; on peut les sublimer sans décomposition ; la vapeur provoque la toux.

RÉSINE DU BOULEAU, BÉTULINE.

Cette résine se trouve dans la partie blanche de l'écorce du bouleau ; elle est solide ; elle se dépose de la dissolution alcoolique

Digitized by Google

sous forme de mamelons cristallins : elle est insoluble dans l'eau ; elle fond à + 200°, en un liquide incolore, transparent ; on peut la distiller dans un courant de gaz hydrogène sans décomposition : ses vapeurs ont l'odeur de l'écorce de bouleau chauffée. Pour l'extraire on coupe cette écorce en morceaux, qu'on épuise par l'eau ; on dessèche, puis on traite par l'alcool bouillant. On laisse déposer par le refroidissement ; on décante, et on dissout dans l'éther pour faire cristalliser.

GOMME AMMONIAQUE.

La gomme ammoniaque est une gomme-résine qu'on croit produite par l'*heracleum gummiferum*, et le *dorema ammoniacum*. Elle arrive de Perse et d'Arménie en grains blancs ou roûgeâtres, ou en gâteaux mêlés de sable et de sciure de bois ; elle a une forte odeur d'ail et de castoréum. Elle se ramollit par la chaleur de la main ; froide, elle est cassante. Sa densité est de 1,207 ; elle est soluble en partie dans l'eau ; sa dissolution dans l'alcool est d'un jaune clair. Par l'évaporation, elle laisse une résine transparente, incolore, contenant en moyenne :

Carbone	71,925
Hydrogène	7,590
Oxygène	20,485
	100,000

Quand on la fait bouillir dans une cornue avec de l'eau, elle distille une huile essentielle, à laquelle elle doit son odeur. Elle contient :

	Buchotz.	Braconnot.
Résine	72,0	70,0
Gomme soluble	22,4	18,4
Bassorine	1,6	4,4
Essence, eau et perte	4,0	7,2
	100,0	100,0

ASSA FŒTIDA.

Cette gomme-résine vient de la Perse ; on l'extrait par incisions de la racine du *ferula assa fœtida ;* elle est en partie soluble dans l'eau ; elle contient une huile essentielle sulfurée, à laquelle elle doit son odeur et sa saveur, qui sont fortes et désagréables et rappel-

Digitized by Google

lent l'essence d'ail, essence qu'on peut en retirer par distillation. L'assa fœtida est employée surtout dans la médecine vétérinaire; malgré son odeur repoussante, les Orientaux s'en servent comme d'un assaisonnement. Les truffes du Piémont ont une odeur sensible d'assa fœtida, et en contiennent probablement une petite quantité. Voici la composition de cette gomme-résine :

Résine.	65,50
Gomme soluble.	19,44
Bassorine.	11,16
Essence.	3,60
Bimalate de chaux et perte. . .	0,30
	100,00

L'assa fœtida est un excitant et un antispasmodique, qu'on emploie à l'intérieur à la dose de 1 gramme 95 centigrammes, et qu'on fait entrer dans des potions, ordinairement en teinture, faite au moyen de :

1 d'assa fœtida
4 d'alcool à 90°c.

Cependant, on en fait plus ordinairement usage en pilules, qu'on peut faire en l'employant seule et en la ramollissant; mais il vaut mieux y ajouter des poudres, inertes ou non, suivant le besoin : sa cohésion étant ainsi diminuée, son action est plus certaine.

BENJOIN.

Le benjoin est une matière résineuse solide, qui dans le commerce est souvent en masses rougeâtres, quelquefois remplies d'autres petites masses blanches en forme d'amandes, qui y sont empâtées et le font ressembler au pudding amygdaloïde. Presque toujours il s'y trouve des fragments d'écorce. Quand le benjoin est frais, il répand une odeur d'amandes amères; quand il est un peu ancien, cette odeur est faible et aromatique; sa saveur, d'abord douce et aromatique, irrite ensuite la gorge. Il est composé de résines α, β, γ et d'acide benzoïque; il provient du suc qui s'écoule des incisions faites au *styrax benzoïn*, très-abondant dans le royaume de Siam, à Java, et à Sumatra.

Digitized by Google

M. Émile Kopp a trouvé dans deux échantillons de cette substance :

Açide benzoïque.	14,0. .	14,5
Résine α, soluble dans l'éther.	52,0. .	48,0
Résine β, soluble seulement dans l'alcool. .	25,0. .	28,0
Résine γ, soluble dans le carbonate de soude.	3,0. .	3,5
Résine brune, déposée par l'éther	0,8. .	0,5
Matières étrangères	5,2. .	5,5
	100,0	100,0

Les parties blanches ne contiennent que l'acide benzoïque et la résine α, qui est soluble dans l'alcool et l'éther et dans la potasse, est insoluble dans l'ammoniaque, et se précipite par la dissolution alcoolique d'acétate de cuivre.

Les parties brunes contiennent les résines α et β; cette dernière est brunâtre, soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther, soluble dans les essences et dans la potasse : sa dissolution alcoolique précipite l'acétate de plomb, et ne précipite pas l'acétate de cuivre.

La résine γ est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'huile de naphthe. Selon M, Van der Vlier, la résine α ne serait qu'un mélange de deux résines, β et γ.

A la distillation sèche, et à une douce chaleur, le benjoin donne d'abord de l'acide benzoïque, qui se sublime, puis une matière grasse, qui paraît être, selon M. Kopp, la matière odorante, et une huile, que la potasse transforme complétement en acide benzoïque. Selon M. Cahours (*Ann. de Chym. et de Phys.*, [3] t. III, p. 192), la partie solide du produit distillé est de l'acide benzoïque.

L'acide nitrique l'attaque vivement; l'acide sulfurique dissout les résines du benjoin, en se colorant en rouge cramoisi, et l'eau précipite cette dissolution en violet.

Le benjoin sert à obtenir l'acide benzoïque, à faire les clous fumants, le charbon de Berzelius pour couper le verre; avec sa dissolution dans l'alcool on fait une teinture qu'on nomme lait virginal; enfin, en médecine, on s'en sert pour faire le baume du Commandeur, l'eau de Luce, etc.

Les clous fumants, qui sont employés pour corriger les odeurs putrides ou pour parfumer les appartements, brûlent lentement, comme le charbon de Berzelius; pour les préparer, on mêle :

Charbon léger en poudre.	48
Benjoin.	16

Digitized by Google

Baume de Tolu.	4
Santal citrin.	4
Labdanum.	1
Nitrate de potasse.	2
Gomme adragante.	1
Gomme arabique.	2
Eau de cannelle	12

On broye bien dans un mortier, et on moule des cônes avec la pâte, qui est ductile.

BAUME DE COPAHU.

Le baume de copahu est composé d'une huile essentielle qui lui communique une odeur forte et désagréable, une saveur âcre, amère et repoussante. Ce baume provient des *copaifera officinalis*, *multipiga*, *Langsfdorfii*, et *larynga*, arbres qui croissent depuis le Brésil jusqu'au Mexique et aux Antilles. On trouve plusieurs variétés de ce baume dans le commerce; celui du Brésil est liquide, jaune foncé, transparent, très-odorant et très-sapide; celui de Caïenne est plus épais: il a un peu l'odeur agréable de bois d'aloès; celui de la Colombie, qui vient, dans des tonneaux, en très-grande quantité, laisse un abondant dépôt cristallisé.

On en extrait l'huile essentielle en le distillant avec l'eau, comme pour la térébenthine; il reste la résine, qui contient plusieurs principes, dont l'un, cristallisable, est l'acide *copahuvique*, et une partie visqueuse, qu'on suppose produite par l'altération de cet acide; ces deux substances se combinent facilement avec les alcalis.

Pour obtenir l'acide copahuvique, après avoir distillé l'essence, on traite le résidu, séparé de l'eau, par l'ammoniaque aqueuse; on abandonne la liqueur : l'acide cristallise; on lave les cristaux avec de l'éther, puis on les dissout dans l'alcool bouillant, qui dépose l'acide en prismes rhomboïdaux incolores; la dissolution rougit le tournesol. L'acide copahuvique est soluble dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid; il est également soluble dans l'éther, les essences, les huiles grasses, le sulfure de carbone. Cette résine se combine avec les bases; le copahuvate de chaux contient, d'après M. G. Rose, 8,82 pour 100 de chaux.

Le copahu est employé en médecine pour le traitement des gonorrhées : on en fait des pilules, en le mêlant avec de la magnésie, calcinée ou non : dans le premier cas, on met 8,9 de magnésie et 10 de baume; dans le second, parties égales; on en fait aussi des

Digitized by Google

potions. Cette substance ayant une saveur et une odeur désagréables, on la renferme dans des enveloppes de diverses natures, telles que le gluten, etc., qu'on nomme capsules de copahu.

Le dépôt cristallin abandonné par le baume de copahu, examiné par M. Fehling, après avoir été exprimé entre plusieurs doubles de papier à filtre, puis redissous dans l'alcool, lui a donné par l'évaporation spontanée de beaux prismes rhomboïdaux tronqués sur les angles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, plus solubles dans l'éther. La dissolution alcoolique a une faible réaction acide. Ces cristaux fondent à + 120°. Quand on les broye dans un mortier, ils deviennent électriques. M. Fehling donne pour formule à l'acide copahuvique C^{40} H^{28} O^{6}. Quand on agite la dissolution alcoolique éthérée de cet acide pour favoriser l'évaporation, on a un dépôt pulvérulent amorphe, qui est un hydrate, dont la formule est C^{40} H^{28} O^{6}, 2HO.

RÉSINE DE DAMMARA.

Cette résine, qui vient de la Nouvelle-Zélande, est extraite du *dammarca australica*. Elle est en masses blanches ou jaunes, dures, difficiles à casser, à cassure brillante, ayant le goût de la térébenthine ; elle est soluble en partie dans l'alcool, qui la dépose par l'évaporation spontanée en grains cristallins, dont la formule, douteuse, est C^{8} H^{60} O^{12}; la portion insoluble dans l'alcool faible donne avec l'alcool absolu et l'essence de térébenthine un vernis incolore.

Distillée avec la chaux, cette résine a donné à M. Thompson deux huiles, plus légères que l'eau, qu'il a nommées *dammaral* et *dammarone*.

COPAL.

On connaît dans le commerce deux variétés de copal. L'un, connu sous le nom de *copal tendre*, est la *résine animé*, qui est soluble dans l'alcool et l'essence de térébenthine; l'autre, le *copal dur*, est souvent en plaques jaune pâle, transparentes, dont la surface est chagrinée. Cet dernière résine est insoluble dans l'alcool et dans l'essence.

COPAL TENDRE, RÉSINE ANIMÉ.

Le copal tendre est extrait de l'*hymenæa courbaril*; il en vient de l'Inde et de l'Amérique du Sud; il est en masses globuleuses, blan-

Digitized by Google

ches ou d'un jaune pâle; sa cassure est vitreuse; il a une odeur agréable, qui est plus forte quand on le chauffe; il est quelquefois fusible à + 100°. Le copal qui vient de Caïenne est en partie soluble à froid dans l'alcool; la partie dissoute ainsi est, suivant Laurent, identique à la résine α de la térébenthine; le reste est soluble dans l'alcool bouillant, et par le refroidissement se dépose en aiguilles très-fines; il est soluble dans l'essence de térébenthine. Le copal qui vient de l'Inde se dissout à peine dans l'alcool absolu; il est très-soluble à froid dans l'essence.

	Copal tendre				
	de l'Inde, par M., Filhol.		de Caïenne, par Laurent.	Calcul.	
Carbone	85,30	85,36	83,6	83,33	$C^{40} H^{32} O^{2}$.
Hydrogène. . .	11,50	11,53	11,5	11,11	
Oxygène	3,20	3,11	4,9	4,56	
	100,00	100,00	100,00	99,00	

COPAL DUR.

Le copal dur vient principalement de Calcutta; on l'extrait de l'*hymenæa verrucosa*; il est en larmes ou en stalactites, souvent très-grosses, ou en plaques. Sa cassure est vitreuse, lisse; il est inodore insipide, jaunâtre, transparent, très-dur; il ressemble au succin; sa densité est de 1,045 à 1,139; il se ramollit au feu, mais il ne fond qu'à une température très-élevée; à la distillation sèche il ne donne pas d'acide succinique. Le copal dur est presque insoluble dans l'alcool; mais si on le réduit en poudre et si on l'expose au contact de l'air pendant un ou deux mois, il s'oxyde, et devient alors beaucoup plus soluble. L'éther commence par le gonfler, et finit par le dissoudre; il est soluble dans l'alcool bouillant, et soluble dans l'essence de térébenthine, mais plus soluble dans celle de romarin. Les copals durs de diverses origines n'ont pas le même degré de solubilité dans ces divers liquides, et leur composition varie également. M. Filhol, qui les a analysés, en a donné les résultats suivants :

	Copal dur				
	de Calcutta, en larmes.	en plaques blanches.		de Bombay.	de Madagascar.
Carbone . . .	80,66	80,34	80,39	79,7	79,80
Hydrogène. .	8,77	10,32	10,52	10,4	9,42
Oxygène. . .	10,57	9,34	9,09	9,9	10,78
	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00

Digitized by Google

Ce chimiste a trouvé cinq résines différentes dans ce copal. La résine α est molle, fusible au bain-marie, soluble dans l'alcool à 72 centièmes, dans l'éther et dans l'essence de térébenthine, et forme des sels solubles dans l'éther, insolubles dans l'alcool, si ce n'est le résinate de potasse. La composition moyenne de cette résine est :

Carbone.	76,840
Hydrogène	10,125
Oxygène.	13,035
	100,000

La résine β est molle, fusible au-dessous de + 100°; elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et l'essence, insoluble dans l'alcool absolu. Sa composition moyenne est :

Carbone.	76,945
Hydrogène	10,055
Oxygène.	13,000
	100,000

La résine γ est blanche, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther; elle est moins fusible que les deux précédentes; ses résinates sont insolubles dans l'alcool et l'éther. Cette résine a pour composition moyenne :

Carbone.	80,615
Hydrogène	10,545
Oxygène	8,840
	100,000

La résine δ est blanche, insoluble dans l'alcool et l'éther; elle se dissout dans une solution alcoolique de potasse. L'analyse n'en a pas été faite.

Enfin, la résine ε est gélatineuse et insoluble dans tous les véhicules. Son analyse a donné :

Carbone.	81,420
Hydrogène	10,485
Oxygène	8,095
	100,000

Par cette série d'analyses on voit que l'insolubilité dans les di-

Digitized by Google

vers véhicules augmente à mesure que la quantité d'oxygène diminue. Il est fâcheux que M. Filhol, à qui est dû ce travail, n'ait pas indiqué dans quels rapports se trouvent ces diverses résines; mais il est probable, d'après la difficile solubilité de ce copal, que ce sont les dernières qui y dominent, et qu'exposées à l'air elles se transforment en résines α et β, beaucoup plus solubles et dans lesquelles la proportion d'oxygène est plus forte. Ce copal produit les plus beaux vernis; aussi cherche-t-on des procédés qui puissent le rendre le plus facilement soluble.

RÉSINE ÉLÉMI.

On trouve dans le commerce un assez grand nombre de variétés de cette résine, qui proviennent des mêmes espèces végétales, mais dont les propriétés varient un peu; il en vient du Brésil, du Mexique et de l'Inde.

La résine élémi contient une certaine quantité d'essence, une résine α et une résine β. A la distillation sèche elle donne au commencement un liquide épais, d'une odeur agréable, qui est brunâtre et rougit le papier bleu; plus tard elle donne un autre liquide, d'une couleur plus foncée, et d'une odeur désagréable; il ne passe pas d'eau, il reste un peu de charbon.

L'alcool bouillant dissout toute la résine: si on la traite d'abord à froid, on n'en dissout qu'une partie; mais si l'on décante, et si l'on traite le résidu par l'alcool bouillant, on la dissout complétement, et par le refroidissement il se dépose des cristaux confus d'une résine α, blanche, qui est sans action sur le tournesol. La dissolution alcoolique de cette dernière résine se prend en une masse gélatineuse quand on y ajoute de l'ammoniaque aqueuse; elle est également précipitée par la dissolution aqueuse de potasse, mais non par la dissolution alcoolique de cet alcali. Il paraît, selon M. H. Rose, qu'elle s'hydrate dans la dissolution alcoolique; c'est par cela que ce chimiste explique les différences que présentent ses dernières analyses avec celles de M. Hess, dont voici les moyennes.

	Rose.	Hess.	Rose.	Johnston.
Carbone.	81,66	83,820	84,45	85,250
Hydrogène. . . .	11,23	11,525	11,87	11,875
Oxygène.	7,11	4,655	3,68	2,875
	100,00	100,000	100,00	100,000

La résine β est amorphe. On l'obtient en évaporant la dissolution

Digitized by Google

faite à froid, et séchant à + 100°, Sa composition est, suivant M. Johnston.

Carbone	78,8
Hydrogène.	10,4
Oxygène.	10,8
	100,0

La résine élimi entre dans la composition de quelques vernis.

RÉSINE D'EUPHORBE.

Cette résine est le suc desséché qui s'écoule des *euphorbia canariensis* et *antiquorum*; elle contient une résine α, cristallisable en petits mamelons ; sa dissolution a une saveur âcre; elle est sans action sur le tournesol; elle est troublée en blanc par l'ammoniaque, mais elle ne devient pas gélatineuse. La dissolution aqueuse de potasse la précipite, la dissolution alcoolique ne la précipite pas; à la distillation sèche elle donne un liquide épais, qui rougit le tournesol.

La résine β est amorphe, cassante; par le refroidissement elle se précipite d'une dissolution saturée bouillante sans cristalliser. On l'obtient en traitant la résine brute par l'alcool à froid, qui laisse la résine.

La résine d'euphorbe produit une inflammation locale très-forte, et si elle est prise à l'intérieur elle peut causer la mort: aussi n'est-elle employée qu'extérieurement; elle est rubéfiante et épispastique. On en fait une teinture en traitant 1 partie d'euphorbe en poudre par 4 d'alcool à 88°. Cette poudre d'euphorbe doit être faite avec de grandes précautions, car son contact peut produire des accidents dangereux, surtout avec les membranes muqueuses.

L'huile d'euphorbe se prépare en laissant en digestion, à une douce chaleur, 1 partie d'euphorbe en poudre dans 10 d'huile d'olive.

On en fait aussi un emplâtre : on liquéfie 125 grammes de poix blanche, on ajoute ensuite 23 grammes 43 centigrammes de térébenthine; on passe si les matières ne sont pas bien claires, puis on y ajoute peu à peu 31 grammes 25 centigrammes d'euphorbe en poudre.

GALBANUM.

Cette gomme, qu'on retire du *bubon galbanum*, en Syrie, est en grains ronds plus ou moins colorés, ordinairement roussâtres à

Digitized by Google

l'extérieur, mais incolores et translucides en dedans; elle contient une huile essentielle, qui a une faible odeur de camphre et une saveur brûlante, puis amère et fraîche; elle fond entre + 120° et + 130°; par sa distillation on obtient une huile d'un beau bleu indigo, très-soluble dans l'alcool. On a deux analyses de cette gomme :

	Meissner.	Pelletier.
Résine.	65,8	66,86
Gomme.	27,6	19,28
Mucilage.	1,8	»
Huile essentielle. . . .	3,4	6,34
Eau	2,0	
Matière insoluble. . . .	2,8	7,52
	103,4	100,00

RÉSINE DE GAYAC.

La résine de gayac est extraite, aux Antilles, du *guajacum officinale*, au moyen d'incisions ou en traitant par l'alcool ce bois après qu'il a été râpé; on ajoute ensuite de l'eau à la solution filtrée, et on distille : ce procédé la donne pure. La résine, souvent mêlée de fragments d'écorce, est en masse d'un brun foncé ou d'un vert brunâtre; sa cassure est brillante, bleu verdâtre mélangé de taches blanches et brunes; elle est inodore; sa saveur est d'abord douceâtre et amère, puis elle produit une chaleur brûlante au gosier; sa densité est de 1,208 à 1,228; elle est friable; sa poudre, d'un gris clair, verdit à l'air; placée sur un charbon ardent, elle répand des vapeurs aromatiques. L'alcool en dissout les neuf dixièmes de son poids; la dissolution est brune : l'eau l'en précipite à l'état d'une émulsion qui passe à travers les filtres; elle est moins soluble dans l'éther; elle est soluble dans l'essence de térébenthine, mais plus à chaud qu'à froid; elle s'en dépose par le refoidissement; la dissolution change de couleur quand on l'évapore : elle devient bleue, rouge améthyste, rouge brun, puis enfin brun jaunâtre. La résine de gayac est insoluble dans les huiles grasses.

L'acide sulfurique dissout cette résine à froid; sa dissolution est d'un rouge brun : l'eau l'en précipite avec une couleur lilas; à chaud l'acide sulfurique donne de l'acide sulfureux et du tannin artificiel. L'acide nitrique concentré dissout la résine en poudre en dégageant des vapeurs nitreuses; à la fin il se forme de l'acide oxalique.

La potasse caustique dissout cette résine à froid, le carbonate de

Digitized by Google

potasse la dissout à chaud. Elle est colorée en bleu par diverses substances organiques azotées, le gluten, la farine qui en contient, le lait qui n'a pas bouilli, le caséum, etc. Buchner y a trouvé :

Résine α et β.	80,0
Gomme	5,1
Matière extractive . .	2,0
Débris d'écorce.	12,9
. . . . .	100,0

La résine α est soluble dans l'ammoniaque en toutes proportions; sa dissolution alcoolique précipite la dissolution d'acétate de cuivre alcoolique : elle n'est qu'en très-faible proportion.

La résine β ne se dissout pas dans l'ammoniaque, elle y devient seulement visqueuse; elle est soluble dans l'alcool, mais cette dissolution ne précipite pas celle d'acétate de cuivre alcoolique.

La résine de gayac est employée en médecine, en pilules et en potions; pour cette dernière préparation, on la divise au moyen d'un mucilage ou d'un jaune d'œuf : on en administre de 65 centigrammes à 1 gramme. On la mêle souvent, par fraude, avec la colophane; on reconnaît cette altération en dissolvant dans la potasse : si la résine est pure la solution est limpide, s'il y a de la colophane elle est trouble.

GOMME GUTTE.

On trouve dans le commerce deux variétés de gomme gutte : la meilleure est le suc qui sort du *stalagmitis cambogioides*, dans l'île de Ceylan et au Camboge; l'autre est extraite du *cambogia gutta*, au Malabar. Elle est en gros morceaux cylindriques, brun rouge à l'extérieur, jaune rougeâtre à l'intérieur; sa poudre est jaune, sa cassure conchoïde, opaque; elle est inodore; sa saveur, qu'on ne ressent qu'au bout de quelque temps, est âcre. Cette gomme est en partie soluble dans l'eau, qui forme avec elle une émulsion d'un beau jaune, ce qui la fait employer comme une couleur d'un jaune pur, pour l'aquarelle, la gouache, etc. Elle se dissout dans l'alcool, sa dissolution est rouge; elle se dissout aussi dans les alcalis, et colore la liqueur en rouge foncé. La dissolution ammoniacale est précipitée en rouge jaunâtre par l'acétate de plomb, en jaune brun par le nitrate d'argent, en rouge par les sels de baryte, en jaune par les sels de zinc.

Digitized by Google

On extrait la résine de la gomme gutte en traitant cette gomme par l'éther; on filtre et on évapore au bain-marie en distillant : la résine reste sous la forme d'une masse rouge, dont la poudre est jaune; elle est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau; elle se dissout à chaud dans l'ammoniaque, qu'elle colore en rouge foncé; le carbonate d'ammoniaque la précipite, l'eau pure dissout le précipité. Cette résine décompose les carbonates alcalins à la température de l'ébullition, et l'acide nitrique la décompose en donnant de l'acide oxalique et de l'acide picrique. Voici quelle est la composition moyenne de ses diverses variétés :

	En canons, pipe camboge.	En gâteaux, coke camboge.	Ceylan.	
Résine.	72,9	64,65	68,8	75,5
Gomme	22,9	20,20	20,7	18,4
Matière amylacée . .	»	5,60	»	»
Ligneux.	»	5,30	6,8	0,6
Eau	4,8	4,10	4,6	4,8
	100,6	99,85	100,9	99,3

L'analyse élémentaire a conduit M. Johnston à la formule $C^{40}\ H^{23}\ O^{9}$, pour la résine; M. Buchner trouve $C^{60}\ H^{35}\ O^{12}$. Ces deux analyses sont également douteuses.

La gomme gutte est employée en médecine, à la dose de 7 ou 8 décigrammes; elle purge activement : aux enfants on n'en donne que de 5 à 10 centigrammes. On en fait une teinture en dissolvant 1 partie de gomme gutte dans 8 d'alcool à 50°.

On fait aussi un savon de gomme gutte, dont l'action est plus douce : on dissout 1 partie de cette gomme et 2 de savon médicinal dans une quantité suffisante d'alcool; on distille ce dernier au bain-marie, puis on concentre le résidu à consistance pilulaire.

RÉSINE ICICA.

La résine icica provient de plusieurs térébinthacées qui croissent à la Guyane; elle est en petites masses, blanc jaunâtre, d'une odeur agréable, qui augmente par chaleur; elle est sans saveur; elle est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool à froid, un peu plus à chaud, très-soluble dans l'essence de térébenthine, insoluble dans les alcalis. Elle est formée par la réunion de trois résines distinctes :

Résine α, nommée *bréane* par M. Scribe. Cette résine cristallise en aiguilles, incolores, neutres, brûlant avec une flamme fuligineuse;

Digitized by Google

elle est insoluble dans l'eau et dans les alcalis et presque insoluble dans l'alcool; elle se dissout dans l'éther; elle fond à + 157°, et ne se solidifie qu'à + 105°; elle a alors l'aspect du succin. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en rouge et sans l'altérer; l'acide nitrique l'attaque en dégageant des vapeurs nitreuses, et en produisant une matière jaune, acide. A la distillation sèche elle donne des huiles empyreumatiques et une matière jaune amorphe, qui se dépose dans le col de la cornue. On a déduit de son analyse la formule $C^{40} H^{32} O^{2}$, douteuse.

Résine β. Quand on concentre la liqueur alcoolique d'où s'est déposée la résine α, il s'en dépose une nouvelle quantité, puis une autre substance cristalline, qui lui ressemble par presque tous les caractères, mais qui est beaucoup plus soluble dans l'alcool, et a la même solubilité dans l'éther. M. Scribe la nomme *icicane*. Sa composition moyenne est :

Carbone.	82,01
Hydrogène	11,64
Oxygène	6,35
	100,00

d'où il tire la formule $C^{40} H^{34} O^{2}$: c'est la composition de la résine du palmier *ceroxylon Andicola*.

Résine γ, colophane d'icica. Elle est amorphe, plus soluble dans l'alcool que les deux autres, et reste dans la liqueur noire qui a déposé la résine β; elle est incristallisable, jaune, fusible au-dessous de + 100°. La dissolution alcoolique rougit le tournesol; cependant cette résine ne se combine pas avec les alcalis. M. Scribe lui donne pour formule $C^{40} H^{30} O^{4}$.

JALAP.

La résine de jalap s'extrait de la racine du jalap fusiforme (*hyomœa orizabensis* ou *convolvulus orizabensis*); elle est composée de deux résines, dont l'une est insoluble dans l'éther : la résine qui provient du jalap tubéreux (*convolvulus schiedanus*) diffère de la précédente.

RÉSINES DU JALAP FUSIFORME.

Résine α. Elle est solide, incristallisable dans l'alcool et l'éther, qui la dissolvent facilement; au contact de l'eau, qui la précipite de

Digitized by Google

la dissolution alcoolique, elle se prend en une masse composée d'aiguilles enchevêtrées; elle rougit le tournesol; chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise; elle brûle avec une flamme lumineuse et en produisant des vapeurs âcres, d'une odeur désagréable.

L'acide sulfurique concentré la colore en pourpre, puis la dissout en laissant une matière brune; les acides chlorhydrique, nitrique ne la dissolvent pas à froid, l'acide acétique ne la dissout pas à chaud. Les alcalis la dissolvent, les acides la précipitent de cette dissolution. L'acétate de plomb donne un précipité jaune dans sa dissolution alcoolique. On l'extrait de la résine brute, qu'on pulvérise et qu'on traite par l'éther. Quant à la résine brute elle-même, pour l'extraire on divise les racines le plus possible, au moyen du couteau hachoir, on les fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau; quand elles sont bien ramollies, on les presse fortement; on réitère ce traitement jusqu'à ce que l'eau sorte incolore; on traite alors les racines ainsi épuisées par l'alcool d'une densité de 0,65 bouillant, ce qu'on répète jusqu'à épuisement; on réunit les liqueurs alcooliques, qu'on décolore en les agitant avec un peu de noir animal en farine, on filtre, et l'on distille et dessèche au bain-marie : cette résine se présente alors en une masse très-blanche et friable.

Résine β, *jalapine.* Cette résine reste après le traitement de la résine brute par l'éther; les alcalis la transforment, selon M. Mayer, en acide *jalapique*, en y fixant 3 équivalents d'eau, $C^{68} H^{56} O^{32} + 3 HO = C^{68} H^{59} O^{35}$. Les acides minéraux dédoublent à leur tour l'acide jalapique en 1 équivalent de *jalapinol* et en 3 équivalents de glucose, en fixant 8 équivalents d'eau, $C^{68} H^{59} O^{35} + 8 HO = C^{32} H^{31} O^{7} + 3 C^{12} H^{12} O^{12}$. Les alcalis enlèvent 1 équivalent d'eau au jalapinol, et le changent en acide jalapinolique, $C^{32} H^{30} O^{6}$, lequel traité par l'acide nitrique se change en acide *ipomique* et en acide oxalique.

Résine α du jalap, provenant du jalap tubéreux ou officinal. On lui a donné les noms de *convolvuline*, de *rhodéorétine*, et aussi de *jalapine*. Cette résine séchée à + 100° est blanche, elle ressemble à la gomme arabique; elle est insipide et inodore. Quand elle est humide, elle se ramollit au-dessous de + 100°; quand elle est sèche, elle se ramollit seulement à + 141°, et fond à + 150°, en un liquide transparent; à + 155°, elle se décompose; insoluble dans l'éther, à peine soluble dans l'eau, elle est soluble dans l'alcool, et sa dissolution rougit le tournesol. Quoiqu'à peine soluble dans

Digitized by Google

l'eau, elle agit énergiquement sur l'économie animale comme purgatif violent. La convolvuline se dissout dans l'acide sulfurique à froid, sans décomposition autrement apparente que par une belle couleur rouge amarante; elle est dédoublée en acide *convolvulonique* ou *diorétinolique* et en glucose. L'acide nitrique concentré l'attaque : il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se forme des acides ipomique et oxalique, L'acide acétique la dissout.

La convolvuline se dissout à chaud dans les dissolutions alcalines et alcalino-terreuses, et se transforme surtout à l'ébullition en acide *convolvulique*, qu'on peut facilement isoler en se servant d'eau de baryte en excès; on précipite l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, puis, après avoir filtré, on sépare la baryte du sel au moyen de l'acide sulfurique : cet acide, qui ressemble à la convolvuline, est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool; il est insoluble dans l'éther; les acides sulfurique et chlorhydrique le dédoublent comme la jalapine, en fixant 8 équivalents d'eau, en 1 équivalent de *convolvulinol* et 3 de glucose, $C^{62} H^{53} O^{35} + 8 HO = C^{26} H^{25} O^{7} + 3 C^{12} H^{12} O^{12}$. Cet acide se combine facilement avec les bases; il décompose à chaud les carbonates alcalins et terreux; les sels qu'il forme sont solubles, incristallisables : il forme des sels neutres et des sels acides.

L'acide convolvulinolique, qui résulte de l'action des acides dilués ou de l'émulsine sur l'acide convolvulique, cristallise dans la dissolution aqueuse en aiguilles, qu'on ne peut distinguer qu'à la loupe : il ne cristallise ni dans l'alcool ni dans l'éther; il est incolore et inodore, mais il a une saveur âcre; il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau pure et l'éther : l'eau acidulée le dissout facilement; il rougit le tournesol. L'acide convolvulinolique fond à $+ 45°$, en un liquide huileux qui tache le papier et se prend par le refroidissement en une masse cristalline qui a l'aspect de quelques acides gras. Si l'on humecte l'acide fondu, il répand une odeur particulière, qui ressemble à celle du fruit du caroubier. Chauffé un peu fortement à l'air sur une feuille de platine, il se volatilise en répandant des vapeurs âcres comme celles de l'acide sébacique : il ne laisse qu'un faible résidu de charbon. Les acides se comportent avec lui comme avec la convolvuline; ils chassent l'acide carbonique comme le fait l'acide convolvulique. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et l'alcool; ceux de plomb, de cuivre, d'argent ne sont solubles que dans l'alcool. M. Mayer donne à l'acide convolvulinolique pour formule $C^{26} H^{25} O^{7}$.

Digitized by Google

M. Mayer l'obtient à l'état de pureté en dissolvant 30 grammes d'acide convolvulique dans 300 d'eau ; il fait bouillir, et verse dans la dissolution 20 grammes d'acide sulfurique concentré, auquel il a ajouté préalablement 200 grammes d'eau : la réaction commence immédiatement, ce dont on s'aperçoit à des gouttes huileuses qui augmentent peu à peu et se déposent ; on fait bouillir pendant quelque temps pour l'achever. La matière huileuse, qui se réunit au fond du liquide aqueux, se solidifie par le refroidissement en une masse de consistance butyreuse, composée de fines aiguilles : on lave à l'eau bouillante, après avoir décanté, pour enlever l'acide sulfurique.

La résine de jalap est un purgatif drastique ; on l'emploie ordinairement à la dose de 325 à 652 milligrammes. On se sert quelquefois de la racine en poudre, dont on administre depuis 1 gramme 28 centigrammes jusqu'à 2 grammes : à cette dose c'est un purgatif puissant. On emploie souvent aussi le jalap à l'état de teinture, qu'on obtient en traitant 1 partie de sa racine en poudre par 4 d'acool à 50 ou 54 degrés alcoométriques : on en donne de 30 à 45 grammes.

On fait encore un savon de jalap en dissolvant dans une quantité suffisante d'acool à 90° centigr. 1 partie de résine et 2 de savon médicinal : on distille au bain-marie, et on évapore le résidu à consistance pilulaire.

LADANUM.

Cette résine coule des feuilles et des jeunes branches du *cytisus Creticus*, dans l'île de Candie ; elle est noire, solide, se ramollit entre les doigts, et répand une odeur d'ambre gris : elle est souvent falsifiée. M. Guiboni y a trouvé :

Résine et essence.	86
Cire.	7
Extrait aqueux.	1
Matière terreuse et poils.	6
	100

RÉSINE OU GOMME LAQUE.

La gomme laque est solide, d'une couleur rouge assez foncée, qu'elle doit à un insecte, le *coccus lacca*, qui pique les extrémités des jeunes branches des *ficus religiosa*, *ficus indica*, *rhamnus indica*, *butea frondosa*, et s'enveloppe du suc qui sort de la piqûre. On coupe

Digitized by Google

les tiges et les branches couvertes de cette résine, qu'on exporte en bâtons, en grains et en écailles. La laque en batons contient 10 pour 100 de matière colorante, la laque en grains 2,5, et la laque en écailles $\frac{1}{2}$ seulement pour 100 : Ces laques contiennent en outre beaucoup d'autres substances. Pour en extraire la résine, on pulvérise la laque et on la traite à froid par l'alcool; on filtre, et on distille au bain-marie : la résine ainsi purifiée est brune, translucide, cassante; sa densité est de 1,339; elle est fusible à une faible température, en un liquide visqueux; elle est insoluble dans l'eau, soluble en totalité dans l'alcool absolu, et seulement en partie dans l'éther et les essences; les acides chlorhydrique et acétique, les solutions aqueuses de potasse et de soude la dissolvent en totalité. Selon M. Unverdorben, elle contiendrait cinq résines différentes et des acides margarique et oléique. John (*Chemische Schrift*, t. V, p. 1) a donné l'analyse suivante de la gomme laque en grains :

Résine en partie soluble dans l'alcool. . . .	66,65
Substance particulière (*laccine*).	16,75
Matière colorante.	3,75
Acide laccique.	0,62
Extractif.	3,92
Débris d'insectes.	2,08
Cire.	1,67
Sels divers.	1,04
Sable.	0,62
Perte.	2,90
	100,00

La matière colorante qu'on extrait de cette racine est de deux qualités, qu'on nomme *lac-laque* et *lac-dye;* la première nous vient en pains irréguliers, couleur de lie de vin, la seconde en pains carrés, ou en morceaux irréguliers, recouverts d'une croûte rougeâtre ou gris noirâtre. Toutes deux sont probablement obtenues de la même manière; seulement la lac-dye, plus estimée, a dû exiger plus de soins. Pour en avoir les couleurs, on épuise la laque en bâtons par une très-faible dissolution de soude, on évapore et on traite par l'alun. Ces couleurs, qui sont employées pour teindre en rouge la laine, la soie et le maroquin, et dont on se sert aussi pour l'aquarelle, la gouache, etc., sont les mêmes que celles de la cochenille, moins belles, mais plus solides. On vend de la laque en batons

Digitized by Google

incolores, dont la décoloration a été obtenue par le chlore. La gomme laque est employée pour fabriquer la cire à cacheter : on la fond avec de la térébenthine; on la colore de diverses manières, celle qui est rouge avec du vermillon; celle qui a été décolorée sert à souder la porcelaine cassée, ou est employée comme dentifrice.

BAUME LIQUIDAMBAR.

Ce baume, qui est liquide ou de la consistance de la térébenthine, est obtenu au moyen d'incisions faites à un grand arbre de l'Amérique, nommé *liquidambar styraciflua*. Pour qu'il ne se dessèche pas à l'air, on le reçoit dans un vase; quand il est plein on en met un autre : on laisse déposer, et on décante la partie liquide, qui est une huile épaisse, transparente, jaunâtre. Ce baume a l'odeur du styrax liquide, une saveur aromatique; il irrite la gorge, il rougit le papier de tournesol, par l'acide benzoïque ou cinnamique qu'il contient; il est presque entièrement soluble dans l'alcool bouillant. Le dépôt resté au fond du vase d'où on a décanté le baume liquide est blanchâtre, opaque; son odeur, qui est faible, est plus agréable que celle du baume liquide; sa saveur est agréable, mais irritante; il contient plus d'acide benzoïque que le baume liquide; à la longue il s'épaissit à l'air, et devient transparent.

MASTIC.

Cette résine est en grains ou en lames jaunâtres, demi-transparentes, à cassure vitreuse, faciles à pulvériser; son odeur est agréable et sa saveur aromatique. Elle se ramollit sous la dent. On s'en sert comme masticatoire, pour donner de la fermeté aux gencives et parfumer l'haleine. Un dentiste a essayé vainement de l'employer pour plomber les dents, il ne tient pas; le mastic doit être en poudre et humecté avec un peu d'eau chaude. La recette de M. O. Henry est préférable. On mêle le mastic en poudre avec de l'éther; après quelques jours de macération on décante la dissolution, qui contient 82 pour 100 de mastic. Pour s'en servir, la cavité de la dent étant nettoyée et séchée, on y introduit une boule de coton imprégnée de cette dissolution; l'éther s'évapore, la boule adhère à la dent sans coller à la joue. Le mastic entre dans la composition d'un certain nombre de vernis. On l'extrait par incisions du *pistacia lenticus;*

Digitized by Google

il contient une résine α et une résine β. La première a pour composition moyenne :

		Calcul.
Carbone.	79,243	79,47
Hydrogène.	10,273	9,93
Oxygène.	10,484	10,60
	100,000	100,00

sa formule est C^{40} H^{30} O^{4} : elle est insoluble dans l'eau.

La résine β contient en moyenne :

Carbone.	83,70
Hydrogène.	11,02
Oxygène.	5,28
	100,00

RÉSINE DE MAYNAS OU DE CALABA.

Aux Antilles on connaît cette résine sous les noms de *calaba* ou de *galba*. On la retire par incisions d'un arbre nommé *calaphyllum calaba*, qui se trouve dans les plaines de Saint-Martin et de l'Orénoque, et dont les noix sont très-riches en huile. C'est une résine jaunâtre, qui n'offre aucun caractère extérieur particulier ; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool ; sa densité est de 1,12. Quand on laisse refroidir très-lentement sa dissolution alcoolique, elle cristallise en beaux cristaux, jaune topaze ; elle fond à + 105°, en un liquide vitreux, transparent. Sa dissolution rougit le tournesol. L'acide nitrique étendu d'eau réagit sur cette résine, en donnant un acide volatil, qui est peut-être de l'acide butyrique ; en concentrant la liqueur on obtient de l'acide oxalique. L'acide sulfurique la dissout et se colore en rouge ; elle est précipitée par l'eau, sans altération : l'acide acétique la dissout. Le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse la change en acides carbonique et formique. Elle se dissout même à froid dans les alcalis. M. Lewy a déduit sa formule, C^{28} H^{18} O^{8}, de l'analyse, qui lui a donné en moyenne :

		Calcul.
Carbone.	67,742	67,20
Hydrogène	7,197	7,20
Oxygène.	25,061	25,60
	100,000	100,00

Digitized by Google

BAUME DE LA MECQUE.

Le baume de La Mecque ou de Judée est très-fluide, jaune clair, d'une odeur de sauge et de citron; il contient : 1° une huile essentielle fluide, incolore, d'une odeur suave, d'une saveur âcre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther : l'acide sulfurique la dissout en se colorant en rouge; l'eau la précipite, mais à l'état de résine; l'acide nitrique la résinifie aussi; 2° une résine molle, soluble à froid dans l'alcool, et qui est brune, gluante, insipide, inodore quand elle a été desséchée : elle fond à + 112° et n'est plus soluble dans l'alcool, mais elle se dissout dans les essences et dans les huiles grasses; 3° une résine jaune de miel, transparente, cassante, dont la densité est de 1,33, et qui fond à + 90° : elle est insoluble dans l'alcool à froid, mais à chaud l'alcool et l'éther la dissolvent facilement. On ne se sert plus de ce baume en médecine, si ce n'est dans le Levant, où il est employé comme tonique; mais il est utilisé dans la parfumerie. On l'extrait par incisions, en Syrie et en Égypte, du *balsamum gileadense*.

MYRRHE.

La myrrhe est une gomme-résine, qu'on trouve dans le commerce en larmes de grosseur variable, irrégulières, pesantes, rougeâtres, demi-transparentes, cassantes, d'une odeur forte, aromatique, d'une saveur amère; sa surface est comme efflorescente; elle contient une résine inodore, une huile essentielle, de la gomme qui donne un mucilage plus épais que la gomme arabique, du mucilage, des acides sulfurique, benzoïque, malique, acétique combinés avec la potasse, etc. Voici les analyses les plus complètes :

	Braconnot.	Brandes.		Ruickholdt.
Résine	23,0	27,8		44,76
Essence	2,5	2,6		2,18
Gomme	46,0	54,4		40,82
Mucilage	12,0	9,3		»
Sels	»	1,4	Corps étrangers.	7,51
Eau et corps étrangers	»	1,6		1,45
	83,5	97,1		96,72

L'huile essentielle qu'on en retire est incolore; elle a une odeur de camphre et une saveur aromatique. L'alcool retient en dissolution une résine particulière, qu'on peut obtenir par l'évaporation;

Digitized by Google

elle a l'odeur de la myrrhe, et fond entre + 90° et + 95°; chauffée à + 168°, elle se gonfle et donne des vapeurs d'acides acétique et formique; il reste dans la cornue une matière solide, brillante, d'un rouge brun, transparente, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, à peine soluble dans la potasse bouillante : l'acide sulfurique la dissout en se colorant en brun rouge; l'acide nitrique la dissout à froid en prenant une couleur violette.

La myrrhe est un peu employée en médecine à l'intérieur, comme tonique; elle est même excitante à la dose de 325 milligrammes à 65 centigrammes; on l'emploie aussi en fumigations, qui sont excitantes, et elle entre dans la composition de quelques dentifrices. Pour les affections pulmonaires on se sert d'une eau distillée de myrrhe, qu'on obtient en chauffant dans un alambic 3 litres d'eau et 200 grammes de myrrhe en poudre et ne recueillant que 2 litres; et pour les pansements contre la carie des os, d'une teinture qu'on fait en dissolvant 1 partie de myrrhe dans 4 parties d'alcool à 85°.

RÉSINE OU GOMME D'OLIVIER.

Cette résine coule des oliviers sauvages, dans le midi de l'Italie et en Sardaigne; elle est solide, cassante, inodore, insoluble dans l'eau, soluble en partie dans l'alcool, froid ou chaud, et l'éther : la partie dissoute est un principe cristallisable, qu'on nomme *olivile*, dont la formule serait $C^{280} H^{18} O^{1}$, et qui est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid, soluble en toutes proportions dans l'alcool bouillant, mais peu soluble dans l'éther et les huiles. L'olivile cristallise en aiguilles incolores, brillantes; elle est inodore, sa saveur est douce et amère; elle fond à + 120°, prend en se refroidissant l'aspect résineux et reste transparente; sous cette forme elle fond à + 70° : c'est un changement dû à la perte de l'eau; en la dissolvant dans l'alcool les cristaux qui se reproduisent se fondent à + 120°, comme auparavant; ils contiennent 2 équivalents d'eau : leur formule est alors $C^{28} H^{18} O^{10}$ 2 HO.

L'olivile se dissout facilement dans les alcalis caustiques, sans altération : l'acide acétique la précipite de ces dissolutions; la dissolution potassique brunit et s'altère à la longue au contact de l'air.

A la distillation sèche elle se décompose; il se dégage de l'eau et une huile qu'on nomme *acide pyrolivilique* : il reste dans la cornue une masse charbonneuse.

Digitized by Google

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés changent l'olivile en une matière rouge, qu'on nomme *olivirutine*. L'acide nitrique exerce à chaud une action énergique sur l'olivile, qui se colore en rouge foncé : il se dégage des vapeurs d'acides nitreux et cyanhydrique; il reste de l'acide oxalique dans la cornue. L'olivile en dissolution réduit les sels d'or et d'argent; elle colore en vert la dissolution bouillante de sulfate de cuivre.

Le chlore attaque vivement l'olivile; le bichromate de potasse forme avec elle un précipité vert, qui devient grenu et qu'on pense devoir être un sel de chrome produit par un acide résultant de l'oxydation de l'olivile.

On se sert de la résine d'olivier, en Italie et en Sardaigne, pour faire des fumigations dans les chambres des malades, en la plaçant sur une plaque de fer chauffée; elle répand alors des vapeurs d'une odeur de benjoin et de girofle.

OPIUM.

L'opium est un suc résineux, qu'on extrait par incisions des têtes vertes du *papaver somniferum*. L'Asie Mineure et l'Égypte en fournissent l'Europe, les Indes orientales en produisent une très-grande quantité, et l'Algérie commence à en donner. C'est la plus importante de toutes les gommes-résines; elle arrive sous la forme de masses brunes, arrondies, de la grosseur du poing, recouvertes de graines d'une sorte de rumex, et enveloppées de feuilles de ce végétal. L'opium est ordinairement dur; il a une odeur vireuse particulière, désagréable, qui est plus sensible quand on le chauffe; il se dissout partiellement dans l'eau, et forme une pâte liquide; l'alcool concentré le dissout partiellement, mais l'alcool à 50° le dissout mieux.

L'opium est peut-être le suc végétal le plus complexe que l'on connaisse. La morphine, son principe le plus important, lui donne des propriétés somnifères qui le font employer souvent en médecine. L'opium produit une sorte d'ivresse, ce qui fait qu'en Turquie et dans le Levant les musulmans le mâchent; en Chine on le fume, mais il cause à la longue des effets dangereux. Le prix de cette substance étant très-élevé, souvent par fraude on y introduit des corps étrangers : aussi pour calculer sa véritable valeur est-on forcé de déterminer par des essais la quantité de morphine qu'il contient.

Digitized by Google

On trouve dans l'opium : une résine, la morphine, la narcotine, la codéine, la méconine, la narcéine, de l'acide méconique, de la gomme et de la bassorine, du caoutchouc, du ligneux, et un principe vireux volatil.

Pour les besoins de la médecine, on fait plusieurs préparations avec l'opium en nature, comme l'extrait d'opium simple ou privé de narcotine : dans ce dernier cas l'extrait produit de meilleurs résultats comme sédatif.

Le laudanum de Rousseau s'obtient par fermentation. On prend :

Opium brut	500 grammes.
Miel blanc	1,500 id.
Eau chaude.	7 $\frac{1}{5}$ litres.
Levûre de bière fraîche	32 grammes.
Alcool à 85°	500 id.

On délaye le miel avec une partie de l'eau, et l'opium avec le reste; on mêle et on ajoute la levûre divisée ; on place dans un endroit chaud jusqu'à ce que la fermentation ait eu lieu; on passe avec expression, on filtre et on évapore jusqu'à ce qu'il ne reste que 1,250 grammes de liqueur ; on laisse refroidir, on ajoute l'alcool, et après vingt-quatre heures on filtre : il se trouve pour 100 grammes la valeur de 27 $\frac{2}{3}$ grammes d'opium brut, ou 13 $\frac{5}{6}$ grammes d'extrait.

Le laudanum de Sidenham se fait en faisant macérer pendant quinze jours :

Opium brut en branches minces. . .	62 $\frac{1}{2}$ grammes.
Safran incisé.	31 $\frac{1}{5}$ id.
Cannelle concassée.	4 id.
Girofles concassés	4 id.
Vin de Malaga.	500 id.

On passe avec expression, puis on filtre : ce laudanum ne contient pour 100 grammes que la valeur de 12 $\frac{1}{10}$ grammes d'opium brut, ou 6 $\frac{1}{20}$ grammes d'extrait.

GOMME-RÉSINE OPOPONAX.

La gomme opoponax, le galbanum et le sagapénum sont employés en médecine de la même manière que la gomme ammoniaque, qui leur est cependant préférable. L'opoponax est en gru-

Digitized by Google

meaux ou en lames : alors il est friable, jaunâtre ; sa saveur est âcre et amère, son odeur aromatique ; Pelletier y a trouvé :

Résine	42,0
Gomme	33,4
Amidon	4,2
Bimalate de chaux	2,8
Matière extractive	1,6
Ligneux	9,8
Cire	0,3
Essence et pertes	3,9
Caoutchouc	traces.
	98,0

La résine aurait pour formule, selon Johnston, $C^{40} H^{24} O^{14}$.

BAUME DU PÉROU.

Le baume du Pérou du commerce est ou liquide ou solide. M. Guibourt assure que le liquide ne vient pas du Pérou, mais de la côte de San-Sonate, dans l'État de San-Salvador. Il coule d'incisions faites sur plusieurs variétés de *myrospermum*. Il a la consistance d'un sirop épais ; il est brun rouge, transparent, d'une odeur fort agréable, d'une saveur excessivement amère ; il est employé en médecine comme tonique ; il l'est également dans la parfumerie. M. Fremy y a trouvé de l'acide cinnamique, une résine et une substance huileuse.

Le baume sec est solide, dur, tenace, blond, translucide, d'une odeur aromatique : son goût est également aromatique, mais âcre en même temps.

Ces baumes ressemblent beaucoup au *styrax* et au baume de Tolu.

SAGAPÉNUM.

Le sagapénum est une résine qu'on croit provenir d'un *ferula persica*. On le tire de l'Égypte et de la Perse ; il est en masses ou en grains rougeâtres en dehors, clairs à l'intérieur et même translucides. Le sagapénum contient une huile essentielle, qui a une odeur alliacée semblable à celle de l'assa-fœtida et une saveur amère. Cette résine est jaune pâle, très-fluide, plus légère que l'eau ; elle est com-

Digitized by Google

posée de deux huiles, dont l'une, beaucoup plus volatile, est odorante, et s'évapore même au contact de l'air, en ne laissant que l'essence moins volatile, qui est inodore. La résine qui reste après la distillation contient de la gomme et deux autres résines : l'une, cassante, inodore et insipide, est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, les huiles grasses et les essences; l'autre, qui est molle, a une saveur amère désagréable; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles, et même un peu dans l'eau; elle se combine avec les alcalis.

Le Sagapénum est employé en pharmacie; il entre dans la composition de la thériaque, dans celle du diachylum gommé. Brandes y a trouvé :

Résine.	50,29
Huile volatile	3,73
Gomme et sels.	32,72
Mucilage.	3,48
Malate, sulfate de chaux.	0,85
Phosphate de chaux. . .	0,27
Matières étrangères . . .	3,30
Eau	4,60
Perte	0,76
	100,00

SANG-DRAGON.

On trouve dans le commerce plusieurs qualités de sang-dragon. On extrait cette résine par incisions des *pterocarpus draco* et *santalinus*, du *dracœna draco* et du fruit du *calamus rotang*, qu'il recouvre ; elle est sous forme de baguettes enveloppées de feuilles de palmier ou en morceaux arrondis de la grosseur d'une petite noix, recouverts de feuilles de roseau. Le sang-dragon est d'un brun rouge foncé ; sa poudre est d'un rouge sang, couleur qui lui a valu son nom : il est transparent, cassant, inodore, insipide; sa densité est de 1,196; il se dissout dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences : ces dissolutions sont rouges; il fond par la chaleur : à + 210 il abandonne de l'eau, qui contient un peu d'acide benzoïque et un peu d'acétone et rougit le tournesol; à une température plus élevée il se boursoufle et se décompose, en donnant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'eau et des vapeurs

Digitized by Google

blanches, dont l'odeur et l'action irritante sont dues à l'acide benzoïque, qui se condense dans le récipient en même temps qu'une huile brune rougeâtre.

L'acide sulfurique charbonne le sang-dragon sans produire de tannin artificiel; les alcalis le dissolvent en le colorant en rouge. M. Herberger l'a trouvé composé de :

Draconine, résine rouge acide	90,7
Huile grasse	2,0
Acide benzoïque.	3,0
Phosphate de chaux.	3,7
Oxalate de chaux	1,6
	101,0

On a cessé de s'en servir en médecine : il est utilisé pour colorer les vernis en rouge transparent.

SANDARAQUE.

La sandaraque coule du *juniperus communis*, genévrier qui se trouve en Afrique; selon Broussonet, la plus grande partie de cette résine coule du *thuya articulata*. Elle est en larmes d'un jaune pâle, allongées, dures, translucides, cassantes, brillantes dans la cassure, recouvertes d'une poussière fine, et faciles à réduire en poudre; sa saveur est balsamique et amère; son odeur, faible, rappelle celle de la térébenthine : projetée sur des charbons ardents, elle répand une odeur assez agréable; sa densité est de 1,05 à 1,09.

La sandaraque fond facilement; elle est complétement soluble dans l'alcool. M. Unverdorben y a trouvé trois résines distinctes, qui toutes ont des propriétés acides. La résine α est en poudre blanche ou jaunâtre; elle ne s'y trouve qu'en petite quantité : elle est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. M. Johnston, qui l'a analysée, y a trouvé, en moyenne :

		Calcul.
Carbone.	77,980	79,47
Hydrogène	9,846	9,93
Oxygène.	12,174	10,60
	100,000	100,00

d'où il conclut la formule $C^{40} H^{30} O^{4}$.

La résine β est jaune clair; elle se ramollit à + 100°; elle se dis-

Digitized by Google

sout facilement à froid dans l'alcool; elle est soluble dans l'éther, insoluble dans l'essence de térébenthine; elle constitue les trois quarts de la sandaraque : selon M. Johnston, elle est composée en moyenne de :

		Calcul.
Carbone.	75,833	75,47
Hydrogène	9,856	9,41
Oxygène.	14,311	15,12
	100,000	100,00

La formule devient alors $C^{40} H^{30} O^{6}$.

La résine γ est soluble dans l'alcool concentré bouillant et en toutes proportions dans l'éther; elle est insoluble dans les essences de térébenthine, de carvi, dans le pétrole. M. Johnston y a trouvé en moyenne :

		Calcul.
Carbone.	75,56	75,47
Hydrogène.	9,41	9,41
Oxygène	15,03	15,12
	100,00	100,00

nombres qui conduisent à la formule $C^{40} H^{30} O^{6}$. Ainsi, ce serait un isomère de la résine β.

La sandaraque est employée dans la fabrication des vernis; mise en poudre, elle sert à empêcher le papier de boire quand il a été gratté; elle sert aussi à faire des fumigations, et entre dans la composition de quelques emplâtres et onguents.

SCAMMONÉE.

La scammonée s'extrait des *convolvulus scammonia* et *hirsutus*. On en trouve deux qualités dans le commerce. Celle d'Alep, qui est supérieure, est en masses sèches, plates, légères, poreuses; sa cassure est d'un gris noirâtre: les esquilles en sont transparentes; elle est facile à pulvériser; son odeur est désagréable, sa saveur nauséabonde, amère et âcre. Celle de Smyrne, qui s'obtient par l'évaporation du suc exprimé, est d'une qualité inférieure, presque noire, plus dense et plus dure que celle d'Alep. La scammonée est soluble dans l'alcool et l'éther, ce qui la distingue de la résine de Jalap.

Digitized by Google

M. Clamor-Marquart a trouvé en moyenne dans celle d'Alep :

Résine	78,92
Cire	0,91
Matière extractive	3,66
Id. avec sels	1,00
Gomme et sels	2,00
Amidon	0,75
Téguments d'amidon, basserine et gluten	1,33
Albumine et fibrine	2,83
Alumine, oxyde de fer, carbonates de chaux et de magnésie	6,33
Sable	2,83
	100,56

L'analyse élémentaire a donné en moyenne à M. Johnston :

Carbone	55,480
Hydrogène	7,775
Oxygène	36,745
	100,000

Cette résine est un excellent purgatif; elle entre dans la composition des pilules mercurielles de Beloste; la potion purgative de Planche est composée de :

Résine scammonée, décolorée ou non par le charbon animal	49 centigrammes.
Lait de vache, chaud ou froid	94 grammes.
Sucre	9 id.
Eau distillée de laurier-cerise	3 à 4 gouttes.

Pour la préparer on triture la résine réduite en poudre avec le lait dans un mortier de marbre, puis on ajoute le sucre et enfin les gouttes destinées à l'aromatiser.

Dans le commerce, la scammonée est souvent falsifiée par de la colophane, de la résine de gaïac ou de jalap. M. Ball indique l'emploi de l'acide sulfurique comme moyen de reconnaître la présence des deux premières : ces deux résines donnent alors une couleur cramoisi foncé qui devient verte quand on ajoute de l'eau, ce que ne fait pas la scammonée pure; en outre, si on la traite par

Digitized by Google

l'essence de térébenthine, cette essence dissout la colophane, et non la scammonée. Nous avons vu que la scammonée est soluble dans l'éther; s'il y a eu mélange avec de la résine de jalap, cette dernière ne se dissout pas.

STYRAX LIQUIDE.

Ce baume est aussi nommé *storax*. On n'est pas certain de son origine; cette substance vient de l'Arabie et de l'Éthiopie; selon Berzelius elle vient encore du Mexique et de la Virgine, où on l'extrait par incisions du *liquidambar styraciflua;* à la Cochinchine, à Java et aux Indes, c'est de l'*altingia excelsa;* en Arabie, selon Petiver, elle serait produite par le *liquidambar oriental*. L'analyse a montré que le styrax contenait de l'acide cinnamique, du styrol, de la styracine et une résine. Celui qui vient d'Amérique a une odeur agréable, qui participe de celles de la vanille et de l'ambre; sa saveur est aromatique et brûlante; il est jaune rougeâtre quand il est récent, mais il devient presque noir en vieillissant et assez dur pour être pulvérisé. Celui qu'on tire de l'Inde a une forte odeur de vanille, mais moins agréable; il a une saveur âcre et amère; il est gris verdâtre.

En médecine on se sert du styrax pour le traitement de la blennorrhée et de la leucorrhée avec le même avantage que du baume de copahu, qui a une odeur et une saveur repoussantes; on en fait des pilules de 33 à 44 centigrammes. Le sirop de styrax est préparé au moyen de 63 grammes de styrax, 2 kilogr. de sucre et 1 litre d'eau : enfin, on en fait un onguent contenant :

16 de colophane.
8 de résine élémi.
8 de cire jaune.
8 de styrax liquide.
12 d'huile de noix.

STYROL.

Le styrol que contient le styrax liquide est une huile incolore, d'une odeur aromatique, tenace, qui tient de la benzine et de la naphthaline; il bout à + 145°,75; sa densité est de 0,924; il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu

Digitized by Google

et dans l'éther; il dissout le soufre et le phosphore; il fait sur le papier une tache huileuse, qui disparaît après un certain temps.

Le chlore et le brome le convertissent en chlorure et bromure de cinnamène; chauffé pendant longtemps avec de l'acide nitrique faible, après avoir été cohobé plusieurs fois, il se décompose : il reste dans la cornue une huile pesante, et la liqueur aqueuse qui surnage contient de l'acide benzoïque, ou de l'acide nitrobenzoïque si l'action de l'acide a été continuée très-longtemps.

L'acide sulfurique fumant le convertit en une masse résineuse noire et en un acide copulé, qui forme avec la baryte un sel incristallisable. Par une chaleur prolongée, l'acide sulfurique et le bichromate de potasse mélangés avec de l'eau donnent de l'acide benzoïque.

Le styrol chauffé à + 200° dans un tube scellé à la lampe dans un bain d'huile se solidifie et forme une masse incolore, transparente, d'un grand pouvoir réfringent, insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble dans l'éther. A la distillation, cette modification, qu'on nomme *métastyrol*, donne une huile incolore, qui est du styrol. La potasse le transforme aussi en styrol. Le chlore et le brome ont peu d'action sur lui; l'acide sulfurique le charbonne; l'acide nitrique fumant le dissout, en dégageant des vapeurs nitreuses et en donnant du nitrométastyrol, qu'on sépare de la liqueur en y ajoutant de l'eau. Le métastyrol s'obtient aussi par la distillation sèche du sang-dragon.

Pour obtenir le styrol on distille le styrax liquide avec de l'eau à laquelle on a ajouté 35 de carbonate de soude pour 100 de styrax; on sature ainsi l'acide cinnamique du styrax, et il ne peut plus se volatiliser pendant la distillation; il faut refroidir le récipient : le styrol, entraîné par l'eau qui distille et qu'il rend laiteuse, se réunit à la surface; et après en avoir été séparé par décantation, il est desséché au moyen du chlorure de calcium, puis rectifié dans une cornue dans la tubulure de laquelle on a passé un thermomètre. Ce thermomètre monte peu à peu jusqu'à + 120° : la distillation commence, et l'ébullition a lieu à + 145°; il passe une huile limpide pendant tout le temps que l'instrument reste stationnaire; puis la température s'élève rapidement; il faut alors enlever la cornue : le résidu qu'elle contient s'épaissit, et finit par se solidifier en un verre transparent, qui est du métastyrol.

Digitized by Google

STYRACINE ou CINNAMÉINE, C^{36} H^{16} O^{4}.

La styracine est incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à froid, très-soluble dans l'éther; elle cristallise en beaux prismes groupés; elle fond à + 44°, et reste longtemps visqueuse. Le contact prolongé des acides rend la styracine liquide et incristallisable, modification qui produit la *cinnaméine* et la *métacinnaméine* de M. Fremy, laquelle chauffée avec la potasse, se dédouble, en fixant 2 équivalents d'eau, en styrol, C^{18} H^{10} O^{2}, et en acide cinnamique, C^{18} H^{8} O^{4}, qui reste combiné avec la potasse :

$$C^{36}\ H^{16}\ O^{4} + 2HO = C^{18}\ H^{10}\ O^{2} + C^{18}\ H^{8}\ O^{4}.$$

Le chlore transforme la styracine en *chlorostyracine*, C^{36} H^{12} Cl^{4} O^{4}, qui est un corps visqueux, âcre : son odeur est celle du baume de copahu; la chlorostyracine est insoluble dans l'eau, mais soluble à chaud dans l'alcool et l'éther.

M. Toël extrait la styracine du styrax liquide en le distillant avec de l'eau et du carbonate de soude pour séparer le styrol : on lave le résidu à l'eau pour dissoudre le cinnamate alcalin, on fait sécher et on fait digérer à froid dans l'alcool, qui dissout la plus grande partie de la matière colorante; puis on traite à chaud par un mélange d'alcool et d'éther pour dissoudre la styracine, qui cristallise par le refroidissement.

RÉSINE DE TAKAMAHACA.

On trouve dans le commerce deux espèces de cette résine. L'une, qui est rare, est gluante; elle vient de l'île Bourbon et de Madagascar, dans des courges ou des coquilles; elle est translucide; sa couleur est changeante du vert au rouge; elle a l'odeur de la lavande et une saveur amère et aromatique; elle est extraite du *calophyllum inophyllum*. L'autre espèce est solide, cassante, brun clair; elle a une odeur et une saveur aromatiques; sa densité est de 1,046 : elle est très-fusible. L'alcool et l'éther ne la dissolvent que partiellement; elle est entièrement soluble dans les huiles grasses; les acides se comportent avec elle comme avec la plupart des résines; elle se dissout dans les alcalis. Elle n'a été employée que pour faire des emplâtres.

Digitized by Google

BAUME DE TOLU.

Le baume de Tolu s'extrait par incisions de l'écorce du *balsamum* ou du *mirospermum toluifera*, qui vient dans l'Amérique méridionale; le commerce le livre mou ou sec. Le baume mou a la consistance de la térébenthine; il est jaune clair; son odeur, très-suave, tient du jasmin et du citron; sa saveur est faible, mais aromatique et âcre; il se dessèche peu à peu à l'air, se solidifie de plus en plus, et finit par devenir tout à fait sec; il se dissout entièrement dans l'alcool, l'éther et les essences, mais seulement en partie dans les huiles grasses; il est insoluble dans l'eau; il contient un peu d'huile essentielle, une résine complexe et de l'acide cinnamique : selon M. Deville on y trouverait aussi de l'acide benzoïque.

Le baume sec est d'une couleur fauve, transparent; son odeur est suave et plus forte que celle du baume mou, sa saveur est la même : il est composé des mêmes éléments. Tous les deux sont solubles dans la potasse, et quand la dissolution alcaline est saturée de baume, elle a l'odeur des clous de girofle; ils contiennent beaucoup moins d'huile essentielle que le baume du Pérou, qui se solidifie moins vite.

La résine du baume de Tolu contient une résine α, qui est brune, cassante, brillante; à froid on peut la réduire en poudre, mais à + 16° elle tend à s'agglutiner, et fond à + 60° : par son ébullition prolongée dans une dissolution de potasse elle donne de l'acide benzoïque. M. Kopp pense que c'est cette réaction qui a fait croire à M. Deville que le baume en contenait naturellement. L'acide sulfurique dissout cette résine à froid et se colore en pourpre; l'acide nitrique agit assez vivement sur elle, et produit de l'acide benzoïque, de l'essence d'amande amère, de l'acide cyanhydrique, et beaucoup de vapeurs nitreuses. M. Kopp a trouvé à cette résine en moyenne la composition suivante, d'où il a tiré pour formule $C^{36} H^{18} O^{8} = C^{36} H^{16} O^{4} + O^{2} + 2HO$:

		Calcul.
Carbone.	72,195	72,48
Hydrogène.	6,375	6,04
Oxygène.	21,430	21,48
	100,000	100,00

La résine β est presque insoluble dans l'alcool à froid, ce qui permet de la séparer de la précédente; elle est d'un jaune brun, ino-

Digitized by Google

doré, insipide; elle est peu soluble dans l'éther à froid; l'acide sulfurique la dissout en se colorant en brun : la solution en absorbant de l'eau devient violette; avec la potasse, qui la dissout, elle ne produit pas d'acide benzoïque; l'acide nitrique agit sur elle comme sur la résine α. M. Kopp lui donne pour formule $C^{36} H^{20} O^{10} = C^{36} H^{16} O^{4} + O^{2} + 4HO$. La composition calculée ne s'écarte pas des résultats des analyses :

Carbone.	68,4
Hydrogène.	6,3
Oxygène.	25,3
	100,0

M. Deville pense que la résine du baume de Tolu n'est que de la résine β, et que la résine α n'y existe pas; il extrait la résine β en dissolvant ce baume dans une grande quantité d'une dissolution extrêmement faible de potasse caustique, puis il sature la potasse par un courant de gaz acide carbonique, qui précipite une partie de la résine, dont il achève la précipitation en y ajoutant une dissolution de chlorure de calcium : il se fait immédiatement un précipité rosé de carbonate et de résinate de chaux, qu'il réunit sur un filtre : la liqueur contient du cinnamate et du benzoate. Le précipité resté sur le filtre étant lavé est traité par l'acide chlorhydrique, afin de séparer la résine, qui est en poudre rose, ayant l'odeur de la vanille; à la distillation sèche elle donne du toluène, de l'éther benzoïque et un peu d'eau : elle s'enflamme au contact de l'acide nitrique fumant.

Le baume de Tolu est employé en médecine comme excitant des organes de la respiration, à la fin des rhumes, et dans les catharres chroniques, sous forme de sirop, de tablettes ou de pastilles. Le sirop se fait en laissant digérer dans 1 litre d'eau pendant douze heures, au bain-marie, 350 grammes de baume broyé préalablement dans l'eau; on agite souvent, on passe, et on ajoute au liquide le double de son poids de sucre; quand il est dissous, on filtre.

Les pastilles de baume de Tolu se font en prenant :

Baume de Tolu.	62 ½	grammes.
Alcool à 85° c.	id.	id.
Eau.	125	id.
Gomme adragante. . . .	2 $\frac{1}{10}$	id.
Sucre en poudre.	1	kilogramme.

Digitized by Google

On dissout le baume dans l'alcool, on ajoute l'eau, et on chauffe au bain-marie ; puis on ajoute la gomme adragante en poudre, pour produire du mucilage, au moyen duquel on fait les tablettes avec le sucre en poudre.

MYROXOCARPINE.

M. Stenhouse (*Ann. der. Chem. u. Phys.*, 1851, t. LXXVIII, p. 306) a extrait du baume blanc du *myrospermum* de l'Amérique centrale une substance qui cristallise en prismes larges, minces, incolores, insipides, ayant quelquefois 25 millimètres de long, et qui sont brillants, durs et cassants. Il nomme cette substance *myroxocarpine ;* elle fond à + 115° en un verre transparent, qui par le refroidissement se prend en une masse cristalline ; elle est insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool et l'éther ; ses cristaux après leur fusion cristallisent de nouveau quand on les dissout : elle ne se combine ni avec les alcalis ni avec les acides.

M. Stenhouse la représente par la formule $C^{48} H^{35} O^{6}$, d'après les analyses qui donnent en moyenne :

Carbone.	77,134
Hydrogène.	9,505
Oxygène.	13,361
	100,000

SUBSTANCES RÉSINEUSES FOSSILES.

Dans les terrains houilliers et de lignites on trouve diverses substances qui ont quelques rapports avec les résines végétales ; ce sont très-probablement des produits des diverses réactions auxquelles a donné naissance la formation des couches des différentes espèces de charbon minéral, produits résultant de la décomposition des matières organiques : telles sont les substances qui ont été nommées *hatchétine, scheérérise, ozokérite,* etc., par les minéralogistes, et qui étaient comprises sous le nom général de *suif de montagne*. Elles sont grenues, et se présentent en petites masses ou en lames ; ce ne sont ordinairement que des carbures d'hydrogène se rapprochant plus ou moins de la paraffine, et dont nous nous contentons de donner les noms, leurs propriétés et leurs caractères étant décrits dans les traités de minéralogie ; mais il en est une qui a une im-

Digitized by Google

portance chimique plus grande, et qu'il faut connaître : c'est le succin.

SUCCIN, OU AMBRE JAUNE.

Le succin est rejeté en grande quantité par la Baltique sur la côte méridionale, entre Kœnigsberg, Memel et Dantzick, à la suite de tempêtes; on le trouve aussi en place dans le terrain de lignites, en Sibérie, en Allemagne, en Angleterre et en France. En l'examinant on ne peut douter qu'il provienne d'une sorte de résine molle qui a exsudé des végétaux qui ont produit ces lignites, et qui a durci à la longue : en effet, on y voit empâtés des insectes dont certains organes sont d'une extrême ténuité et si parfaitement conservés qu'ils ont dû pour ainsi dire flotter au milieu de la matière. On voit à Upsal un échantillon de succin qui renferme la corolle intacte d'une plante phanérogame inconnue maintenant; les insectes qu'on trouve dans le succin n'appartiennent pas non plus aux espèces actuellement vivantes. C'est avec le copal que le succin présente le plus de rapports extérieurs.

Le succin est solide, dur, cassant; sa cassure est conchoïde; il est transparent, ou translucide, ou opaque : dans ce dernier cas il est blanchâtre ; autrement, il est rarement presque incolore; ordinairement il est jaune clair, quelquefois brun. Sa densité est de 1,065 à 1,070. On peut le polir; il est électrique par frottement; quand on le pile il répand une odeur qui ressemble, selon Berzelius, à celle de l'huile de poivre. Le succin fond à + 287° : si c'est au contact de l'air, il brûle avec une flamme claire et une odeur de graisse brûlée; si c'est en vase clos, il se prend par le refroidissement en une masse brun foncé, transparente, friable; pendant la fusion il se volatilise un liquide huileux jaune; le succin solidifié est très-peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et les huiles grasses.

Distillé avec une dissolution concentrée de potasse, après avoir été réduit en poudre très-fine, on trouve dans le récipient de l'eau et une substance blanche, qui est, selon M. Reich, du camphre ordinaire.

Distillé seul, il fond, puis se boursoufle; il se dégage de l'eau, une huile essentielle, de l'acide succinique et du gaz carburé; le boursouflement cesse dès qu'il ne se dégage plus d'acide succinique : en enlevant la cornue on trouve après le refroidissement une masse résineuse. Quand la distillation est conduite à une forte chaleur, il

Digitized by Google

distille une grande quantité d'huile : la matière se tuméfie; quand l'huile cesse de couler en chauffant au point de ramollir la cornue, on voit alors distiller une autre substance, qui a la consistance de la cire, et est jaunâtre.

La partie huileuse, qu'on nomme huile de succin, est composée de plusieurs carbures d'hydrogène, dont l'un distille à + 110°, un autre à + 250°, enfin un troisième à + 300°. L'acide nitrique change l'huile de succin en une résine qui a l'odeur de musc. Cette résine entre dans la composition de l'eau de Luce, qui est employée contre la piqûre des insectes et des animaux venimeux et qu'on fait respirer dans les cas de syncope. On prépare l'eau de Luce en faisant macérer pendant huit jours :

Huile de succin rectifiée. . .	15,0	grammes.
Savon blanc	7,8	id.
Baume de La Mecque.	7,8	id.
Alcool à 92° centigr.	375,0	id.

On filtre, et pour l'usage à 1 partie de cette préparation on en ajoute 16 d'ammoniaque liquide. On n'emploie pas toujours du savon, et on remplace quelquefois le baume de La Mecque par le benjoin.

La matière cireuse qui passe à la fin de la distillation est un mélange dont on sépare une huile et une matière bitumineuse brune, que l'éther et l'alcool dissolvent à froid; il reste une matière jaune, à peine soluble dans l'alcool et l'éther bouillants, qui est pulvérulente, et fond à + 240°.

L'alcool bouillant en sépare une substance blanche, cristalline, qui fond à + 160° et distille un peu au-dessous de 300°, en laissant un faible résidu charbonneux. L'acide sulfurique se colore en bleu foncé en la dissolvant.

Le succin est insoluble dans l'eau ; il ne cède que de 10 à 12 pour 100 de son poids à l'alcool, à l'éther, aux essences. La matière épuisée par l'éther aurait, selon MM. Schrœtter et Forchhammer la composition du camphre des laurinées, $C^{20} H^{16} O^{2}$.

HUILES ESSENTIELLES, OU ESSENCES.

Nous avons vu que les résines qui coulent de certains végétaux contiennent souvent des essences, ce qui fait que le mélange dans quelques cas a une consistance molle ou même demi-fluide ; mais les

Digitized by Google

essences existent en outre dans les différentes parties des végétaux, et peuvent en être extraites directement : un même végétal peut aussi en contenir de différentes espèces dans ses diverses parties : ainsi l'oranger contient dans ses fleurs une essence, le *néroli*, l'écorce de son fruit en contient une autre, et l'on peut retirer de ses feuilles encore une essence, qui diffère des deux premières.

Mais outre ces essences, qui se trouvent toutes formées, il y en a d'autres, telles que les essences d'amande amère, de moutarde noire, qui prennent naissance immédiatement, seulement par l'action de l'eau, et il y en a, enfin, qui se forment aussi par l'action de l'eau, mais après avoir éprouvé une sorte de putréfaction.

Généralement les huiles essentielles sont composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ; quelques-unes cependant ne sont que des carbures d'hydrogène ; d'autres, en petit nombre, contiennent du soufre. Celles qui ne contiennent pas d'oxygène ou qui n'en contiennent qu'une faible proportion sont plus légères que l'eau, les autres sont plus pesantes.

La composition des huiles essentielles est donc très-variable ; mais, de plus, chacune de leurs essences est presque toujours un mélange de différents composés. Un certain nombre de ces huiles laissent déposer une matière solide, cristalline, analogue au camphre, et qu'on désigne par le nom général de stéaroptème ; très-souvent elles contiennent quelque quantité de résine provenant, dans beaucoup de cas, de l'altération de l'essence elle-même au contrat de l'air. Ce qui démontre qu'elles ne sont pas ordinairement simples, c'est que leur température d'ébullition n'est pas constante, les points d'ébullition des composés qu'elles contiennent étant différents. Dans ce cas l'un des deux principes, ordinairement un carbure d'hydrogène, est plus volatil que l'autre, qui est généralement une essence oxygénée, dont la composition peut être quelquefois celle d'un aldéhyde. Lorsque les températures d'ébullition diffèrent sensiblement, comme lorsque le carbure d'hydrogène bout à $+160^{\circ}$ et l'essence oxygénée à $+240^{\circ}$, on peut séparer ces deux principes au moyen de distillations factionnées ; mais ce cas est rare : pour les séparer on doit alors employer l'action de corps ayant une tendance à se combiner avec l'huile oxygénée, par exemple la potasse, la soude et les sulfites alcalins, si toutefois on peut les considérer comme des aldéhydes.

Les essences sont toutes plus ou moins odorantes ; les unes sont

Digitized by Google

colorées, les autres incolores; quelques-unes se rattachent à des séries souvent très-importantes et très-différentes les unes des autres, par la nature des divers composés qui peuvent en dériver. On a vu qu'on pouvait les classer en trois groupes : 1° celles qui ne sont que des carbures d'hydrogène, 2° celles qui contiennent de l'oxygène, 3° et celles dans lesquelles il y a du soufre.

Les essences sont extraites par différents moyens; quelques-unes peuvent l'être par expression, telles que celles des écorces de citron, d'orange, etc.; d'autres, et c'est le cas le plus ordinaire, se retirent par la distillation avec l'eau, soit de quelques résines, comme la térébenthine, soit des plantes elles-mêmes, comme celles de fleurs d'oranger, de menthe, de girofle, etc. Pour ces dernières on se sert d'un récipient particulier, connu sous le nom de *récipient florentin* (*fig.* 572). C'est une sorte de carafe A B, du fond de laquelle part un goulot CD dont la courbure est au-dessous du niveau que peut atteindre le liquide dans le col de la carafe : il fait l'office de siphon qui s'amorce de lui-même, et par lequel s'écoule seulement l'eau si l'essence a une densité plus faible que celle de l'eau qui retient en dissolution une faible quantité d'essence, ce qui constitue les eaux aromatiques, telles que celles de fleur d'oranger, de rose, etc. L'essence non dissoute forme une couche plus ou moins épaisse au-dessus de l'eau dans la carafe. Lorsque la température d'ébullition de l'essence est un peu élevée, on ajoute du sel à l'eau qui sert à la distillation pour en élever la température.

Fig. 572.

Quelques essences sont tellement fugaces qu'il est impossible de les extraire par distillation, ou en trop petite quantité pour les obtenir par simple expression. On n'y parvient qu'au moyen d'une huile, ordinairement celle d'amande douce, dont on imprègne de la ouate; on dispose dans une boîte des couches alternatives de cette ouate et de pétales des fleurs dont on veut extraire l'essence, comme celles de jasmin : les couches inférieures et supérieures sont de coton huilé; on comprime le tout, et au bout d'un certain temps l'huile a dissous toute l'essence; on extrait ensuite l'huile parfumée par expression.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

De toutes les essences qui ne sont que des carbures d'hydrogène, celle qu'on retire par la distillation de la térébenthine est la plus im-

Digitized by Google

portante, par la grande quantité que l'industrie en emploie; elle est le type d'un assez grand nombre de carbures isomères, dont la formule est $C^{20}H^{16}$, et pour cette raison nous commencerons par elle, de même qu'en traitant des résines nous avons commencé par la térébenthine. Ces carbures d'hydrogène ont en général beaucoup de dérivés.

L'essence de térébenthine pure est un liquide incolore, d'une odeur forte et pénétrante, très-fluide; sa densité est de 0,86; elle bout à + 160°; la densité de sa vapeur est de 4,76. Celle qui provient du *pinus maritima* dévie le plan de polarisation à gauche, celle qui vient du *pinus australis* le dévie à droite.

L'essence de térébenthine n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, à laquelle cependant elle communique son odeur; elle retient toujours une petite proportion d'eau : elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Au contact de l'air elle s'altère : elle s'épaissit en se résinifiant; la résine qui se produit est acide, il se forme en même temps une petite quantité d'acide formique : l'essence brute du commerce est dans ce cas; ses propriétés physiques et polarisantes en sont modifiées.

L'essence qui est humide laisse souvent déposer une matière qui cristallise, a l'apparence du camphre, et se sépare de sa dissolution dans l'alcool sous la forme de prismes droits à base rectangle, transparents, assez grands pour qu'on puisse très-facilement reconnaître leur forme et mesurer leurs angles.

Ces cristaux fondent à + 103°, en perdant une petite quantité d'eau; à une température supérieure l'eau s'en dégage entièrement. Ils sont à peine solubles dans l'eau froide; 100 parties d'eau bouillante en dissolvent 4,6. Cet hydrate a pour formule $C^{20}H^{16}$, 4 HO, contenant de plus 2 équivalents d'eau de cristallisation, c'est-à-dire $C^{20}H^{16}$, 4 HO + 2 HO, qu'ils perdent quand on les chauffe brusquement à + 100° ou quand on les place dans le vide sec : dans cet état les cristaux fondus à + 150° entrent en ébullition à + 154°, et l'hydrate se sublime sans décomposition; la densité de sa vapeur est de 6,257 pour 4 volumes. L'hydrate d'essence de térébenthine peut s'obtenir facilement en laissant reposer pendant un certain temps un mélange d'essence anhydre, d'acide nitrique et d'alcool.

En dissolvant les cristaux d'hydrate d'essence de térébenthine dans l'eau chaude et y ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique ou chlorhydrique, la liqueur devient laiteuse; si on la chauffe à l'ébullition, on sent une odeur agréable, et il passe à la distillation une huile

Digitized by Google

qui a l'odeur de jacinthe : sa densité est de 0,852, et elle bout à +168. Quelques acides organiques donnent le même résultat. Sa composition correspond à la formule $C^{40} H^{34} O^{2}$. On nomme ce composé *terpinol*.

Le terpinol distillé avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse donne de l'acide acétique.

L'essence de térébenthine peut absorber une forte proportion d'oxygène : on cite le cas où cette essence avait absorbé en cinq semaines environ seize fois son volume d'oxygène sous l'influence de la lumière (M. Houzeau, *Comptes rendus*, t. L, p. 829), qui alors agit comme l'ozone : elle décolore immédiatement l'indigo. Quand elle est exposée humide à l'air et à la lumière solaire, elle absorbe facilement l'oxygène, et donne, selon M. Sobrero, un composé qui a pour formule $C^{20} H^{16} O^{2}$, 2 HO.

L'essence de térébenthine dissout à chaud la moitié de son poids de soufre; elle dissout aussi une petite quantité de phosphore; elle dissout le caoutchouc, la gutta-perca.

Le chlore agit si vivement sur l'essence de térébenthine à la lumière solaire qu'il peut y avoir inflammation; mais à la lumière diffuse l'action est lente : le produit est un liquide visqueux, d'une odeur de camphre, d'une saveur sucrée et amère; ce liquide, pesant 1,36, fait passer la déviation de la lumière polarisée à droite. C'est une *essence quadrichlorée*, dont la formule est $C^{20} H^{12} Cl^{4}$, que la chaleur décompose en donnant de l'*essence bichlorée*, du monochlorhydrate d'essence solide, ou *camphre artificiel*, de l'acide chlorhydrique et un résidu de charbon. L'essence bichlorée a pour formule $C^{20} Hl^{14} Cl^{2}$; c'est un liquide dont la densité est de 1,137, qui quand on le distille seul se décompose en camphre artificiel et en acide chlorhydrique et laisse un résidu charbonneux. Pour obtenir l'essence bichlorée on distille l'essence quadrichlorée avec une dissolution de potasse.

L'essence quadrichlorée a deux isomères, qui sont : 1° le *chlorotérébène*, qu'on obtient en mettant le *térébène* en contact avec du chlore : c'est un liquide visqueux, ressemblant à l'essence quadrichlorée, ayant la même densité, mais que la chaleur décompose en donnant beaucoup de gaz chlorhydrique et un liquide coloré en rose ou en bleu, selon qu'on a distillé plus ou moins rapidement, et qui est un mélange de chlorotérébenthène, d'essence bichlorée et de camphre artificiel liquide; 2° le *chlorocamphène*, qui s'obtient en traitant le camphre artificiel solide par le chlore; l'action est très-lente : il se produit un liquide qui se solidifie peu à peu, avec l'apparence cristal-

Digitized by Google

line et ressemblant au camphre artificiel, mais ayant une faible odeur de pomme de reinette : ses cristaux fondent à + 115°; leur densité est de 1,5 à + 8°; ils ne dévient pas la lumière polarisée; la chaleur les décompose en essence bichlorée et en camphre artificiel solide.

Lorsqu'on imprègne d'essence une petite boule de ouate et qu'on la plonge dans un flacon plein de gaz chlore sec, il se forme bientôt des vapeurs blanches, puis l'essence prend feu, et il se produit beaucoup de noir de fumée. L'essence de lavande éprouve le même effet du chlore; celles de thym, de romarin ne font que se carboniser; l'huile de houille, ou benzine du commerce, n'éprouve aucune altération.

Le brome avec l'essence de térébenthine produit un liquide visqueux, d'une densité de 1,97 à + 20°, qui dévie la lumière polarisée; par la distillation, ce liquide, dont la formule est $C^{20} H^{12} Br^4$, se décompose : il se dégage du brome, et il reste une matière charbonneuse.

L'iode se dissout dans l'essence de térébenthine maintenue froide, et la colore en vert foncé; quand on chauffe, il se dégage de l'acide iodhydrique et il distille un liquide visqueux, noirâtre, que la potasse décolore et qui par sa composition peut être analogue aux essences quadrichlorée et quadribromée.

L'acide chlorhydrique est absorbé par l'essence de térébenthine en quantité variable selon les circonstances, et donne lieu à un sous-chlorhydrate, $(C^{20} H^{16})^2$, HCl; à un monochlorhydrate, $C^{20} H^{16}$, HCl; enfin, à un bichlorhydrate, $C^{20} H^{16}$, 2 HCl.

Le sous-chlorhydrate est un liquide huileux très-fluide, qui a l'odeur du camphre; sa densité est de 0,902. On l'obtient en faisant passer le gaz chlorhydrique dans le térébène et l'essence de térébenthine.

Le monochlorhydrate est sous deux formes, solide ou liquide, qui se produisent en même temps, mais en proportions variables selon la température à laquelle on opère pendant le passage du gaz chlorhydrique : plus la température est basse, plus on obtient de chlorhydrate solide; à + 100°, on n'a presque que de la variété liquide.

MONOCHLORHYDRATE SOLIDE, OU CAMPHRE ARTIFICIEL.

Le monochlorhydrate solide, ou chlorhydrate de camphène, a été découvert par Kindt, en 1804; il cristallise en prismes transpa-

Digitized by Google

rents, qui fondent à + 115°; il bout à 165°, et se volatilise en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique : celui qui est obtenu avec l'essence dont la déviation est — 36°,5 a un pouvoir qui n'est que de — 23,9 : il est soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles, les essences, et dans l'acide acétique cristallisable, sans altération; il brûle avec une flamme verte sur les bords, et il donne des vapeurs d'acide chlorhydrique. A la longue le chlore le change en essence quadrichlorée.

L'acide sulfurique ne décompose pas le monochlorhydrate à froid, mais à chaud il le charbonne, en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide nitrique fumant l'attaque à peine, même par l'ébullition, pendant laquelle le chlorhydrate se sublime : cependant avec le temps il se dégage de l'acide chlorhydrique. La potasse en dissolution alcoolique bouillante ne l'attaque pas. Quand on fait passer sa vapeur sur la chaux légèrement chauffée, le chlore est absorbé; il se volatilise du *camphène*, modification inactive de l'essence de térébenthine.

On obtient le camphre artificiel en faisant passer lentement un courant de gaz chlorhydrique dans l'essence de térébenthine rectifiée, qu'on refroidit à 0° (*fig.* 573); l'essence est dans un vase A plongé dans un autre B contenant de la glace; la liqueur finit par se prendre en une masse cristalline, épaisse; on fait égoutter par un entonnoir, puis on presse les cristaux, qu'on purifie en les dissolvant dans l'alcool bouillant, dans lequel le camphre cristallise par le refroidissement, ou bien en lavant les cristaux avec de l'alcool; on sublime ensuite les cristaux au bain-marie après les avoir mêlés avec de la chaux vive en poudre.

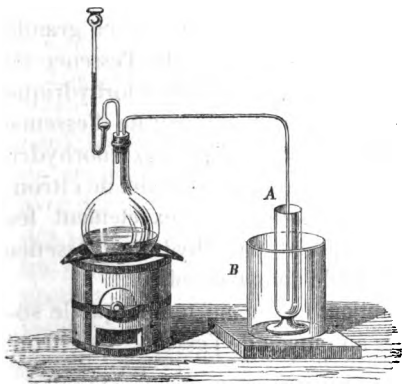


Fig. 573.

MONOCHLORHYDRATE LIQUIDE.

Ce composé, qu'on nomme aussi chlorhydrate de térébène, est un liquide visqueux, dont la densité est de 1,017, et qui a l'odeur du camphre. Selon M. Deville il ne dévie pas la lumière polarisée, et selon M. Berthelot celui qui est produit par l'essence lévogyre a

Digitized by Google

un pouvoir plus énergique que celui du monochlorhydrate solide.

Le monochlorhydrate liquide se forme en même temps que le monochlorhydrate solide, dont il se sépare quand on fait égoutter les cristaux.

BICHLORHYDRATE.

Le bichlorhydrate d'essence de térébenthine s'obtient également sous les deux modifications solide et liquide; le bichlorhydrate solide cristallise en petits prismes droits, rectangulaires, aplatis; il a une odeur aromatique qui se rapproche de celle du thym; il fond entre + 41° et + 44°; quand on le distille seul, il donne de l'acide chlorhydrique; avec la chaux il donne un carbure d'hydrogène (*citrène*), qui ne donne plus de combinaison cristalline avec l'acide chlorhydrique, ni d'hydrate cristallisé quand on le mêle avec l'alcool et l'acide nitrique; mis en ébullition avec l'eau ou l'alcool, le bichlorhydrate se décompose en *terpinol* et acide chlorhydrique; la dissolution de potasse le décompose entièrement par une ébullition prolongée : il se combine avec le monochlorhydrate quand on les fond ensemble.

Ce composé s'obtient également au moyen des essences de térébenthine, de citron, d'élémi, de gomart, de carvi; et en grande quantité, selon M. Berthelot, en mettant une couche d'essence de térébenthine sur la solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique et laissant agir pendant un mois; ou en traitant l'hydrate d'essence de térébenthine et surtout l'essence de citron par le gaz chlorhydrique, ce qui lui a fait donner le nom de camphre artificiel de citron. Selon M. List, ce dernier produit n'aurait pas exactement les mêmes caractères que celui qu'on obtient par l'hydrate d'essence de térébenthine, beaucoup plus soluble dans l'alcool.

Le bichlorhydrate liquide s'obtient en même temps que le solide quand on prépare ce dernier au moyen de l'essence de citron.

BROMHYDRATES D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

L'acide bromhydrique se combine en deux proportions avec l'essence de térébenthine; il produit un sous-bromhydrate, $(C^{20} H^{16})^2 H Br$: c'est un liquide incolore, dont la densité est de 1,021, qu'on obtient en traitant le térébène par le gaz bromhydrique et filtrant sur de la craie, pour enlever l'excès d'acide.

Le monobromhydrate présente les modifications solide et liquide : celui qui est solide forme des cristaux, qu'on isole difficilement

Digitized by Google

de celui qui est liquide ; ils ressemblent au camphre artificiel par leurs caractères extérieurs; leur densité est de 1,279 ; ils sont solubles dans l'alcool : la dissolution est altérable à l'air, car elle se colore à la longue en rouge. Le bromhydrate liquide ne s'altère pas. On obtient les bromhydrates en faisant passer du gaz bromhydrique à travers de l'essence de térébenthine refroidie à 0°.

IODHYDRATES D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

On connaît un sous-iodhydrate et un monoïodhydrate ; ils sont composés comme les bromhydrates : le sous-iodhydrate est un liquide pesant, qui s'altère à l'air ; le monoïodhydrate est liquide ; sa densité est de 1,51 ; il ne dépose pas de cristaux à 0°. On l'obtient comme le bromhydrate.

L'acide sulfurique concentré mêlé avec l'essence de térébenthine donne lieu à une élévation de température assez forte ; le liquide rougit, et peu à peu l'essence se change en deux produits, inactifs sur la lumière polarisée, sans que sa composition se trouve changée. L'un est le *térébène*, l'autre le *colophène*, sur lesquels nous reviendrons. Si l'on chauffe le mélange d'essence et d'acide sulfurique, il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique exerce sur l'essence de térébenthine une réaction très-violente : il se dégage des torrents de vapeurs nitreuses, en donnant des produits qui varient avec la concentration et la proportion de cet acide : presque toujours il se forme une matière résineuse avec des acides oxalique et térébique, et dans le liquide provenant des vapeurs condensées on trouve des acides acétique, propionique, butyrique et même quelquefois cyanhydrique. L'acide nitreux produit aussi une grande élévation de température ; l'essence devient épaisse et noire, et il distille une huile rouge très-odorante. Quand on projette de l'acide nitrique fumant contenant de l'acide nitreux sur de l'essence de térébenthine dans un creuset, sa réaction et la température qui en résulte sont assez fortes pour qu'il y ait inflammation : la matière qui reste a une odeur très-vive, qui rappelle un peu celle de la carotte.

Lorsqu'on fait passer à travers un tube de verre chauffé à une température voisine du rouge naissant un mélange de vapeur d'essence de térébenthine et d'acide carbonique, on obtient un liquide très-fluide, chargé d'une petite quantité de produits empyreumatiques : il se dégage de l'eau et de l'oxyde de carbone ; on sépare

Digitized by Google

le liquide des huiles empyreumatiques. M. Deville lui donne pour formule $C^{20} H^{14}$, ce qui peut confirmer l'équation suivante :

$$C^{20} H^{16} + 2 CO^2 = C^{20} H^{14} + 2 CO + 2 HO.$$

Les alcalis n'ont pas d'action sensible sur l'essence de térébenthine; quand on distille cette dernière sur de la potasse ou de la soude, on trouve cependant une petite quantité d'un produit floconneux, noirâtre, qui est peut-être dû à la présence d'une petite proportion de résine.

La chaleur et les acides font éprouver à l'essence de térébenthine des modifications isomériques, tantôt actives, tantôt inactives.

ISOTÉRÉBENTHÈNE.

L'isotérébenthène est un liquide incolore, qui a l'odeur des écorces de citron desséchées; il réfracte fortement la lumière; sa densité est de 0,8432 à + 22°; il bout de + 176° à + 178°; il exerce un pouvoir rotatoire à gauche, dont la valeur dépend de la nature de l'essence, de la température à laquelle elle a été soumise et du temps pendant lequel elle a été ainsi chauffée.

M. Berthelot a obtenu l'isotérébenthène en chauffant à + 300° pendant deux heures l'essence anglaise dans un tube scellé à la lampe; puis en distillant il forme un hydrate et deux chlorhydrates cristallisés.

MÉTATÉRÉBENTHÈNE.

Le métatérébenthène est un liquide visqueux, jaunâtre, peu odorant à froid, mais donnant une odeur forte et désagréable quand on le chauffe; sa densité est de 0,913 à + 20°; il bout un peu au-dessus de + 390°, et distille presque sans décomposition. Il dévie à gauche le plan de polarisation; il absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et prend la consistance de la colophane; il absorbe l'acide chlorhydrique.

Le métatérébenthène se forme en même temps que l'isotérébenthène, dans l'opération qui produit ce dernier corps; il s'en forme d'autant plus qu'on chauffe plus longtemps. Selon M. Berthelot, le mélange n'en contient jamais moins du tiers ni plus des trois quarts, même après quarante-deux heures d'exposition à la chaleur de + 300°.

On retire le métatérébenthène par la distillation de l'isotérében-

Digitized by Google

thène; on chauffe jusqu'à ce que le thermomètre plongé dans la cornue monte au delà de + 360°.

MODIFICATIONS INACTIVES.

TÉRÉBÈNE.

Ces modifications, qui sont nombreuses, ne s'obtiennent pas directement par l'essence de térébenthine seule, mais en la traitant par l'acide sulfurique concentré ou bien en traitant les monochlorhydrates solide et liquide par la chaux. Le térébène a l'apparence de l'essence de térébenthine, mais son odeur est un peu celle du thym; à l'état liquide et à l'état de vapeur il a la même densité; il est plus stable que l'essence, et les agents d'oxydation n'ont sur lui qu'une faible action.

Le chlore et le brome agissent fortement sur le térébène, en produisant des composés quadrichloré et quadribromé. L'iode se dissout à chaud dans le térébène, qu'il colore en vert foncé sans dégager d'acide iodhydrique, à moins qu'on ne mette un grand excès d'iode : il reste un liquide visqueux, qui est peu stable. Le gaz chlorhydrique est absorbé par le térébène; il se produit alors un liquide, qui est le sous-chlorhydrate $(C^{20} H^{16})^2 HCl$.

Gerhardt avait observé qu'en traitant le térébène par l'acide sulfurique fumant, puis saturant par le carbonate de baryte, on obtenait un sel soluble, auquel il a donné pour formule $C^{20} H^{15} Ba, 2 SO^3$.

M. Deville obtient le térébène en plaçant dans un ballon constamment refroidi de l'essence de térébenthine avec $\frac{1}{20}$ de son poids d'acide sulfurique et agitant : le mélange devient rouge et visqueux. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures : il se forme une couche supérieure d'un liquide rouge et visqueux, et au-dessous un dépôt noir : on décante la liqueur, et on la chauffe; il se dégage de l'acide sulfureux, et la liqueur décolorée contient un mélange de *térébène* et *colophène*, que l'on sépare au moyen de la distillation, le colophène ne bouillant qu'à + 310° environ. Le térébène doit être rectifié sur de l'acide sulfurique, pour détruire la petite quantité d'essence qu'il contient souvent et qui lui laisse un faible pouvoir rotatoire.

COLOPHÈNE.

On vient de voir comment dans la préparation du térébène on obtient le colophène, qui reste dans la cornue après la distillation du

Digitized by Google

premier corps; mais pour le purifier on doit le distiller sur un alliage de potassium et d'antimoine. Ce moyen cependant n'est pas le seul par lequel on puisse obtenir le colophène, puisqu'il se produit dans la distillation sèche de la colophane.

Le colophène est un liquide d'un bleu indigo foncé par réfraction, mais incolore par transmission directe; sa densité est de 0,94 à + 9°; il absorbe le chlore avec dégagement de chaleur, mais sans dégagement de gaz, et il se transforme en une matière ressemblant à la colophane, soluble dans l'alcool, d'où par le refroidissement il se dépose en cristaux aciculaires, dont la formule est C^{40} H^{32} Cl^{4}; il absorbe également l'acide chlorhydrique, et produit un chlorhydrate d'un bleu indigo. On lui donne pour formule C^{40} H^{32}, c'est-à-dire que sa molécule est double de celle de l'essence et du térébène.

CAMPHILÈNE.

On nomme aussi ce corps *dadyle*. C'est un liquide qui diffère du térébène, auquel il ressemble, en ce qu'il donne avec le gaz chlorhydrique et un liquide un camphre solide presque sans pouvoir rotatoire, et dont la formule est C^{20} H^{16}, H Cl; il bout à + 134°. Le brome le solidifie; mêlé avec de l'alcool et l'acide nitrique, il produit, comme l'essence, un hydrate cristallisé.

On obtient ce composé en faisant passer la vapeur du monochlorhydrate solide de térébenthine à travers un tube de porcelaine contenant de la chaux vive et chauffé au rouge.

Le monochlorhydrate liquide obtenu, que M. Deville nomme *térébilène*, a seulement pour densité 0,843.

OXYDE DE TÉRÉBENTHINE, $C^{20}.H^{16}$ O^{2}, 2 HO.

L'oxyde de térébenthine cristallise en longs prismes incolores, inodores, solubles dans l'eau, plus à chaud qu'à froid, solubles également dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé à l'ébullition avec de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique, il donne par la distillation un liquide dont l'odeur est celle de l'essence et du camphre.

M. Sabrero obtient ce corps au moyen d'un grand ballon contenant de l'essence de térébenthine et qu'il remplit d'eau; puis, le retournant sur une cuve, il y fait passer du gaz oxygène jusqu'à ce

Digitized by Google

que le ballon en soit plein aux quatre cinquièmes : l'essence, qui est à la surface de l'eau, se trouve ainsi en contact avec l'oxygène ; il expose alors le ballon à l'action de la lumière solaire, et bientôt on voit le liquide remonter dans le ballon, par suite de l'absorption du gaz, et les parois du ballon se recouvrir de petits cristaux aciculaires d'oxyde de térébenthine : il faut de temps en temps faire passer une nouvelle quantité d'oxygène. Quand on a produit ainsi une assez grande quantité de cristaux, on fait écouler l'eau et l'essence non transformée, puis on dissout dans l'alcool les cristaux adhérents aux parois de ballon ; par l'évaporation spontanée l'oxyde cristallise ; on le purifie par cristallisation dans l'eau.

ACIDE TÉRÉTINIQUE, $C^{18}\ H^{14}\ O^{10}$.

L'acide térétinique cristallise en groupes de cristaux aciculaires, blancs, solubles dans l'alcool : la dissolution a une réaction acide ; il est insoluble dans l'eau. On obtient cet acide en chauffant doucement l'essence avec du massicot réduit en poudre fine : l'essence absorbe rapidement alors l'oxygène de l'air ; le liquide se colore d'abord fortement en jaune, puis graduellement finit par devenir blanc, et il se forme un dépôt jaune volumineux : on le recueille sur un filtre, et on l'épuise par l'alcool bouillant. Le dépôt desséché est ensuite décomposé dans un tube par un courant de gaz sulfhydrique, puis on le traite par l'alcool bouillant, et l'on filtre pour évaporer lentement afin de le faire cristalliser : en évaporant brusquement on n'obtiendrait qu'une masse brune, visqueuse et amorphe.

ACIDE TÉRÉBIQUE, $C^{14}\ H^{10}\ O^{8}$ ou $C^{14}\ H^{9}\ O^{7}$, HO.

L'essence de térébenthine et la colophane traitées par l'acide nitrique bouillant donnent plusieurs produits, parmi lesquels se trouve un composé produisant de petits cristaux réguliers, qui sont des prismes à quatre pans, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool.

Les térébates sont solubles ; ils cristallisent difficilement : leur formule est MO, $C^{14}\ H^{9}\ O^{7}$.

A la distillation l'acide térébique donne de l'acide carbonique et

Digitized by Google

un liquide incolore, huileux, qui a l'odeur de l'acide butyrique; sa densité est de 1,01; il bout à + 200°; il est un peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et l'éther : ce liquide acide est nommée acide *pyrotérébitique*.

Beaucoup d'essences sont des isomères de l'essence de térébenthine, mais elles sont ordinairement mêlées avec des essences oxygénées, dont on peut les séparer, comme nous l'avons dit, par la distillation fractionnée : leur formule est de même $C^{20} H^{16}$; d'autres, qui sont également des carbures d'hydrogène, ont une densité de vapeur plus grande, et leur équivalent est représenté par la formule $C^{30} H^{24}$.

Toutes celles qui sont des isomères de l'essence de térébenthine peuvent donner des camphres artificiels, et même souvent, comme elle, des hydrates cristallisables, qu'on nomme stéaroptèmes ; cependant, malgré l'identité de composition d'équivalents, elles présentent des différences dans leurs caractères physiques, tels que l'odeur, le pouvoir rotatoire, etc.

Les essences de la formule $C^{30} H^{24}$ donnent aussi avec l'acide chlorhydrique des produits semblables aux camphres artificiels solides et liquides de l'essence de térébenthine, qui en ont l'apparence, mais ils sont généralement inodores et insipides et moins stables; souvent ils se décomposent avant de bouillir, en dégageant de l'acide chlorhydrique : tels sont les produits des essences de copahu, de cubèbe.

L'essence d'*athamanta*, qu'on retire par distillation des feuilles d'*athamanta oreoselinum*, celle qu'on retire par expression du zeste des bergamotes (*citrus limetta*), celle qu'on retire par expression du camphre de Bornéo, l'essence distillée du caoutchouc, celle qu'on exprime du zeste des citrons (*citrus medica*), celles qui proviennent de la distillation avec l'eau des graines de coriandre, des baies de genièvre, et des pétales de fleurs d'oranger, etc., sont des isomères de l'essence de térébenthine : elles ont cependant des odeurs tout à fait différentes. On est porté à croire que leur odeur est due à l'altération que l'air leur fait éprouver; aussi remarque-t-on que ces essences s'oxydent d'autant plus facilement que cette odeur est plus forte.

Cette opinion semble confirmée par l'expérience suivante : Si l'on distille une essence sur de la chaux vive récemment cuite et dans un courant d'acide carbonique, le produit n'a plus d'odeur qui puisse le faire distinguer; mais par l'exposition à l'air cette odeur reparaît peu à peu. A la longue ces essences finissent souvent par se

Digitized by Google

résinifier entièrement, et pendant cette transformation il se dégage de l'acide carbonique. Il y en a qui produisent en même temps des acides, et qui seront décrites particulièrement.

Quelques essences laissent déposer une matière cristallisée analogue au camphre : celle qui provient de l'essence de lavande a la même composition que le camphre. Il est à remarquer que quelques essences de même nom sont néanmoins produites par des plantes appartenant à des familles différentes, mais analogues par leurs qualités, et présentent des différences sensibles.

L'essence de *camomille*, qui vient de la distillation des fleurs de la camomille romaine (*anthemis nobilis*), est verdâtre; elle est un peu acide, son odeur est agréable. Cette essence est complexe, car elle renferme de l'hydrure d'angélyle, $C^{10} H^{7} O^{2}, H$, et un carbure d'hydrogène isomère de l'essence de térébenthine, qu'on obtient pur en le rectifiant sur du potassium; il a alors une odeur de citron très-suave, et bout à + 175°.

On vend en Allemagne une essence de camomille bleue, un peu épaisse; elle provient de la distillation des fleurs de la camomille ordinaire (*matricaria chamomilla*); sa couleur bleue est si foncée qu'elle est presque opaque : sa composition est sensiblement la même que celle du camphre.

Essences de menthe. Les essences qui proviennent des menthes poivrée, verte, et pouliot, se ressemblent par l'odeur; mais celle de la menthe poivrée est la seule qui se concrète à 0° : son odeur est plus suave, ainsi que sa saveur; celle des menthes verte et pouliot ont quelquefois un arrière-goût de térébenthine. Les essences de menthe du commerce présentent aussi des différences considérables dans leur prix; celle qui est vendue sous le nom de menthe anglaise a une supériorité très-grande, qu'elle doit probablement aux soins avec laquelle elle est distillée.

Les cristaux de la menthe poivrée fondent à + 25°, et distillent à + 208°, sans décomposition. Leur formule, $C^{20} H^{20} O^{2}$, est tirée des analyses, dont la moyenne donne :

		Calcul.
Carbone.	76,36	76,9
Hydrogène. . .	12,28	12,8
Oxygène	11,36	10,3
	100,00	100,0

Digitized by Google

MENTHÈNE, $C^{20}H^{18}$.

Les cristaux d'essence de menthe traités par l'acide phosphorique anhydre lui cèdent les éléments de deux équivalents d'eau, et produisent un carbure d'hydrogène liquide très-mobile, transparent, d'une odeur suave et d'une saveur fraîche, dont la densité est de 0,851 à + 21° ; il bout à + 163° ; la densité de sa vapeur est de 4,93 à 4,95 : on le nomme *menthène*. Sa formule, $C^{20}H^{18}$, déduite de sa composition, a été trouvée en moyenne :

		Calcul.
Carbone.	86,4	86,95
Hydrogène. . .	13,6	13,05
	100,0	100,00

Le chlore sec réagit très-vivement sur le menthène, et produit un liquide jaune sirupeux, plus pesant que l'eau, un peu soluble dans l'alcool à froid, plus soluble dans l'éther et l'essence de térébenthine. Ce composé, appelé *quinti-chloromenthène*, a pour formule $C^{20}H^{13}Cl^{5}$.

L'acide nitrique transforme le menthène en un acide oléagineux, qui n'a pas été examiné.

ESSENCE DE ROSE.

Nous ne pouvons donner des détails sur toutes les essences; mais celle de rose étant pour ainsi dire une essence à part, car sa composition paraît être un des carbures de la formule $C^{n}H^{n}$, nous en disons quelques mots, principalement pour indiquer le moyen de reconnaître la falsification qu'on rencontre dans le commerce, moyen qui a été indiqué par M. Guibourt (*Journal de Pharm.*, t. XV, p. 345).

Cette essence, qui est obtenue par la distillation avec de l'eau des pétales des variétés *rosa centifolia*, *r. damascena* et *r. moschata*, est de consistance assez épaisse, souvent jaunâtre; par le refroidissement elle dépose une matière cristallisée en feuillets incolores, transparents, brillants, fusible à + 35°, qui bout à + 280°. Cette essence est donc formée de deux substances : celle qui est cristallisable est le carbure d'hydrogène, celle qui reste liquide est une essence oxygénée.

Digitized by Google

Les cristaux sont peu solubles dans l'alcool, mais très-solubles dans l'éther et les huiles essentielles, dans la potasse et dans l'acide acétique.

Dans le commerce on la falsifie avec l'essence de géranium, ce qu'on peut reconnaître, selon M. Guibourt, par les trois procédés suivants : 1° si l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à de l'essence de rose pure, l'odeur n'est pas altérée; si elle contient de l'essence de géranium, même en petite quantité, il se dégage immédiatement une odeur forte et désagréable; 2° la vapeur d'iode n'agit pas sur l'essence de rose pure, mais elle la brunit fortement si elle contient de l'essence de géranium; 3° les vapeurs nitreuses colorent l'essence de rose en jaune foncé, et celle de géranium en vert pomme.

ESSENCES OXYGÉNÉES.

Parmi les essences oxygénées se trouve les camphres proprement dits, tels que ceux du Japon et de Bornéo, l'essence d'amande amère, celles de cannelle, de cumin, de girofle, d'anis. Ces dernières essences produisent des séries spéciales, nombreuses et d'un grand intérêt, que nous passerons successivement en revue.

CAMPHRE DU JAPON, $C^{20} H^{16} O^{2}$.

On désigne ordinairement par le nom générique de *camphre* ou de *stéaroptème* des substances cristallines, volatiles, odorantes, qui tantôt s'obtiennent immédiatement de quelques arbres, tantôt se déposent à la longue de quelques essences, et dont l'odeur se rapproche de celle du camphre ordinaire.

Le camphre qui vient du Japon est extrait du *laurus camphora;* il y est en assez grande quantité, et quelquefois on en trouve des cristaux dans les interstices que présente çà et là le corps du bois.

La camphre a une saveur amère et brûlante, une odeur spéciale, que tout le monde connaît et qui se répand facilement à la température ordinaire; quoique la tension de sa vapeur soit alors très-faible, cette vapeur néanmoins se condense le long des parois supérieures des bocaux dans lesquels le camphre est renfermé, et y produit des cristaux isolés, transparents, qui sont des octaèdres ou des segments d'octaèdre très-nets. La densité du camphre est de 0,986; il fond à + 175°, et bout à + 205°; la densité de

Digitized by Google

sa vapeur est de 5,32. Il se brise assez facilement, mais il a cependant une certaine ductibilité, qui le rend difficile à pulvériser : on corrige cet inconvénient en l'humectant avec un peu d'alcool ; il est inaltérable à l'air; il brûle avec une flamme fuligineuse.

Le camphre est à peine soluble dans l'eau; lorsqu'on en projette de petits fragments à la surface, ils tournoyent vivement, et courent de côté et d'autre; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther ainsi que dans l'acide acétique concentré : sa dissolution alcoolique est dextrogyre, et laisse déposer des cristaux de la même forme que ceux produits par la sublimation spontanée. Le camphre se dissout dans les huiles grasses et dans les essences.

L'acide nitrique dissout facilement à froid, et sans altération, le camphre, qui se précipite si l'on ajoute de l'eau : cette dissolution était autrefois connue sous le nom d'huile de camphre : si l'on opère à chaud, l'acide nitrique réagit assez fortement : il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se forme de l'*acide camphorique*.

Le chlore n'agit pas facilement sur le camphre, qui peut absorber 144 fois son volume de gaz chlorhydrique; il en résulte un liquide incolore, que l'eau décompose en précipitant le camphre non altéré. Ce liquide a pour formule $C^{20} H^{16} O^2, HCl$: c'est un chlorhydrate aussi pur que l'espèce de nitrate qui résulte de la simple dissolution du camphre dans l'acide nitrique à froid.

L'acide sulfurique concentré mis en digestion avec le tiers de son poids de camphre à la température de + 100° pendant quelques jours produit une réaction à la suite de laquelle en ajoutant de l'eau on sépare un liquide huileux qui a la même composition que le camphre : la potasse détruit cette huile et régénère le camphre.

En se servant d'une plus grande quantité d'acide sulfurique et chauffant à + 100° dans une cornue, il se dégage de l'acide sulfureux, et il distille de l'acide sulfurique et une huile jaune, qui a l'odeur du camphre. Le résidu noir resté dans la cornue traité par l'eau bouillante donne une matière noire acide insoluble, et une autre, soluble dans l'eau, qui est un mélange d'acide sulfurique et d'une substance ayant de l'analogie avec l'acide tannique et qu'on nomme *tannin artificiel*.

Le camphre distillé avec de l'acide phosphorique anhydre abandonne de l'eau, et il passe un carbure d'hydrogène, $C^{20} H^{14}$, qui bout à + 135° : on le purifie au moyen de plusieurs rectifications sur l'acide phosphorique anhydre; c'est le *cymène*. On obtient le même résultat avec le chlorure de zinc en fusion.

Digitized by Google

Les dissolutions alcalines n'ont pas d'action sur le camphre; mais si l'on en mêle avec de la chaux sodée ou potassée, et si l'on chauffe sous pression de + 200°, ou si l'on fait passer de la vapeur de camphre dans un tube de verre contenant de la chaux sodée et chauffé à + 400°, il se forme un acide particulier, qu'on nomme *campholique*, qui entre en combinaison avec l'alcali. En dissolvant dans l'eau et saturant l'alcali par l'acide chlorhydrique, l'acide campholique, qui est presque insoluble dans l'eau, se dépose; pour le purifier on le lave, puis on le dissout dans de l'alcool mêlé d'éther, afin de le faire cristalliser : cet acide a pour formule $C^{20} H^{18} O^4$ ou $C^{20} H^{17} O^3$, HO. Les campholates alcalins secs donnent à la distillation un liquide neutre, qu'on nomme *campholone*, dont la formule est $C^{19} H^{17} O$, et qui résulte de la séparation d'un équivalent d'acide carbonique qui se combine avec l'alcali.

En faisant passer de la vapeur de camphre sur de la chaux chauffée au rouge brun, M. Frémy a obtenu un liquide bouillant à + 75°, qu'il nomme *camphrone*, et qui est peu connu : au rouge vif on obtient de l'oxyde de carbone, des hydrogènes carbonés et de la naphtaline.

Félix Darcet en faisant passer de la vapeur de camphre sur du fer chauffé au rouge a obtenu un liquide qui était un mélange de naphtaline et d'un liquide ayant la même composition que la benzine et bouillant à + 140° : c'est un isomère, car la benzine bout à + 85°.

On retire de l'essence de matricaire un camphre qui a la même composition que celui des *laurinées*, mais qui exerce à gauche le pouvoir rotatoire. Celui qu'on retire des labiées a également la même composition, mais il est inactif.

Les acides camphoriques que ces deux sortes de camphres donnent par l'action de l'acide nitrique ont sur la lumière polarisée les propriétés des camphres qui les ont produits.

Nous avons vu que le chlore n'a pas une action très-sensible sur le camphre; le brome, au contraire, donne un bromure de camphre de la formule $C^{20} H^{16} O^2 Br^2$, composé peu stable, que l'ammoniaque détruit immédiatement en mettant le camphre en liberté; par la distillation il se décompose de même partiellement en camphre, brome et acide bromhydrique, plus une huile bromée.

Le camphre se dissout dans le protochlorure de phosphore; si l'on fait passer du chlore pendant quelque temps dans cette dissolution, et si l'on chauffe un peu pour favoriser la réaction, on finit

Digitized by Google

par avoir un produit blanc ressemblant à la cire, dans lequel 6 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 6 équivalents de chlore, et dont la formule est C^{20} H^{10} Cl^{6} O^{2}.

On extrait le camphre du bois du *laurus camphora*. On divise ce bois le plus possible, et on le distille avec de l'eau dans un alambic dont on garnit le chapeau de paille de riz ou de morceaux de roseau fendus : le camphre, entraîné par la vapeur de l'eau, s'attache en petits cristaux grisâtres aux fragments de paille ou de roseau, d'où on le détache après l'opération pour l'expédier ainsi à l'état brut. C'est en Europe qu'on le raffine par une sublimation, comme le sel ammoniac : pour cela on le met dans des matras à fond plat, qu'on chauffe au bain de sable.

Le camphre est employé en médecine comme calmant et comme antiputride; l'eau-de-vie camphrée est employée pour les contusions, les luxations, les plaies, comme antiseptique et résolutif; elle contient 20 grammes de camphre pour 1 kilogramme d'eau-de-vie.

CAMPHRE DE BORNÉO, ou BORNEOL, C^{20} H^{18} O^{2}.

Cette espèce de camphre se trouve cristallisée dans les cavités des vieux troncs du *dryabanalops camphora*; elle présente à peu près les mêmes propriétés que le camphre des laurinées; son odeur tient de celles du camphre des laurinées et du poivre. Les jeunes arbres n'en contiennent pas de cristallisé, mais au moyen d'incisions on en fait couler un liquide verdâtre, qui est formé par une dissolution de ce camphre dans une huile essentielle, *essence de Bornéo*, qui est un isomère de l'essence de térébenthine; ce mélange contient en outre, selon M. Pelouze, 5 pour 100 d'une résine particulière.

Il cristallise en prismes à six faces; il est plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution alcoolique dévie à droite la lumière polarisée. Le camphre de Bornéo fond à + 198; il bout à + 212, et distille sans altération.

L'acide nitrique concentré bouillant enlève au camphre de Bornéo 2 équivalents d'hydrogène, et le change en camphre ordinaire, en prolongeant l'action de l'acide nitrique; avec une quantité d'acide un peu considérable, il finit par donner de l'acide camphorique. L'acide camphorique forme avec le camphre une combinaison, qui se décompose par la chaleur.

Digitized by Google

Distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, le camphre de Bornéo perd 2 équivalents d'eau, et produit un isomère de l'essence de térébenthine.

ACIDE CAMPHORIQUE, $C^{20} H^{16} O^{8}$ ou $C^{20} H^{14} O^{6}$; 2 HO.

L'acide camphorique se comporte avec la lumière polarisée comme les camphres dont on l'a obtenu ; c'est-à-dire que l'acide de l'un dévie la lumière à droite, et que l'acide de l'autre la dévie à gauche. Leur mélange en proportions convenables est inactif; on peut le nommer *paracamphorique*. Ces deux acides, à part leur action sur la lumière polarisée, ont les mêmes propriétés physiques et chimiques.

L'acide camphorique cristallise en paillettes ou en aiguilles incolores; il est inodore; sa saveur est aigre et amère; il fond à + 70°; à la solution sèche, il perd ses deux équivalents d'eau, et donne de l'acide anhydre, $C^{20} H^{14} O^{6}$: il reste un peu de charbon ; il est très-peu soluble à froid dans l'eau : 100 parties d'eau en dissolvent 1,11 à + 12° et 11,6 à + 96° ; il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, les essences et les huiles grasses.

L'acide camphorique gauche a été obtenu par M. Chautard, au moyen du camphre de la matricaire ; l'acide inactif s'obtient par le mélange à poids égaux des acides droit et gauche.

On obtient l'acide camphorique droit en traitant le camphre du Japon par 10 fois son poids d'acide nitrique concentré; on cohobe plusieurs fois, et on ajoute même un peu d'acide nitrique pour achever la transformation; on concentre le résidu pour faire cristalliser l'acide camphorique par le refroidissement : comme il est souvent mêlé avec un peu de camphre non attaqué, on le transforme en camphorate de potasse, qui se dissout et laisse le camphre; on filtre, on concentre, puis on neutralise la potasse par l'acide nitrique; l'acide camphorique pur cristallise par le refroidissement.

ACIDE CAMPHORIQUE ANHYDRE, $C^{20} H^{14} O^{6}$.

L'acide camphorique anhydre cristallise en beaux prismes incolores, électriques par le frottement; il est inodore; il semble insipide au premier moment, mais ensuite il irrite fortement la gorge; à

Digitized by Google

+ 130° il commence à se sublimer, en produisant de longues aiguilles blanches; il fond à + 217°, en un liquide incolore, qui bout à + 270°, et distille sans résidu.

L'acide camphorique anhydre est très-peu soluble dans l'eau froide, il l'est davantage dans l'eau bouillante; il est très-soluble dans l'alcool bouillant, et plus encore dans l'éther. En se dissolvant dans l'eau il ne s'hydrate pas, même par une ébullition de deux heures, selon M. Malaguti; mais d'après Laurent quelques heures d'ébullition suffisent pour le transformer en acide hydraté : la transformation s'opère facilement quand on ajoute de la potasse ou de la soude à l'eau : il se produit un camphorate. L'ammoniaque en dissolution donne un autre résultat : il se produit un *camphoramate*.

Quand on traite l'acide camphorique anhydre par l'acide sulfurique concentré, il y a décomposition partielle de l'acide camphorique; il se dégage de l'oxyde de carbone, et il se produit un acide particulier, l'acide sulfocamphorique.

CAMPHORATES.

L'acide camphorique est bibasique. Les camphorates alcalins et alcalinoterreux sont solubles et cristallisables; ils sont inodores et ont une saveur amère; les autres camphorates sont généralement insolubles, et s'obtiennent par double décomposition.

ACIDE SULFOCAMPHORIQUE,

$C^{18} H^{16} S^2 O^{12}$, ou $C^{18} H^{16} O^6, 2SO^3$.

Cet acide cristallise en prismes à 6 pans, incolores, inodores, amers, qui contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation; ces cristaux fondent à + 160° : ils s'altèrent à une chaleur plus élevée. L'acide sulfocamphorique est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'acide nitrique le dissout sans l'altérer; il forme des sels qui sont tous solubles. Cet acide est bibasique.

COMBINAISONS MÉTHYLIQUES, ETC.

L'acide camphorique forme des éthers et des acides avec les alcools méthylique et éthylique.

On obtient les acides méthylcamphorique et éthylcamphorique

Digitized by Google

en faisant bouillir un mélange de 10 parties d'acide camphorique avec 20 parties d'alcools méthylique et éthylique absolus et 5 d'acide sulfurique monohydraté : on cohobe plusieurs fois.

L'acide méthylcamphorique est à peine soluble dans l'eau ; mais il est très-soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; il cristallise en longues aiguilles et en lames hexaèdres. Il fond à + 68°, et ne se solidifie qu'après un temps assez long ; à une chaleur plus élevée il donne de l'acide camphorique anhydre, un liquide visqueux et un faible résidu de charbon.

Les dissolutions sont très-acides ; elles dévient à droite la lumière polarisée ; la dissolution aqueuse est troublée par l'eau de baryte, et donne avec l'acétate neutre de plomb un précipité blanc, soluble dans un excès d'acétate. En faisant bouillir l'acide méthylcamphorique avec de la potasse caustique, il distille de l'alcool méthylique ; et il reste du camphorate de potasse.

L'acide éthylcamphorique ne cristallise pas, il prend la consistance du miel ; il est incolore ; il a une odeur spéciale, une saveur amère et désagréable, sans être acide ; il rougit le papier de tournesol après quelque temps de contact ; il est peu soluble dans l'alcool et l'éther ; à la distillation sèche, il donne de l'eau, de l'acide camphorique anhydre et de l'éther camphorique.

Pour l'obtenir, après avoir fait bouilllir pendant un certain temps le mélange, on ajoute de l'eau, qui précipite l'acide éthylcamphorique en une masse huileuse.

ÉTHER CAMPHORIQUE, $(C^4 H^5, O)^2 C^{20} H^{14} O^6$.

Cet éther est un liquide oléagineux, d'une couleur ambrée, d'une odeur forte et d'une saveur amère très-désagréable. Sa densité est de 1,029 à + 16° ; il bout vers + 285°, et distille en s'altérant un peu ; il laisse cependant un faible résidu noir : l'éther distillé ainsi est très-pur et neutre.

L'éther camphorique est insoluble dans l'eau ; il se dissout sans altération à froid dans l'acide sulfurique concentré, mais à chaud il se décompose en donnant de l'acide sulfureux. Les acides nitrique et chlorhydrique ne s'altèrent pas à chaud. La potasse caustique en dissolution bouillante se décompose, comme tous les éthers composés, en produisant du camphorate de potasse et de l'alcool.

Le chlore attaque l'acide camphorique, et produit un *camphorate*

Digitized by Google

d'éthyle bichloré ($C^4 H^3 Cl^2 O)^2$, $C^{20} H^{14} O^6$, qui est visqueux, mais devient très-fluide par la chaleur. Ce sel est neutre, d'une saveur très-amère; sa densité est de 1,386 à + 14°; il est soluble dans l'alcool et l'éther; il ne distille pas sans altération. Une dissolution alcoolique de potasse le change en camphorate, acétate et chlorures potassiques.

On a vu que l'éther camphorique se produisait pendant la distillation sèche de l'acide éthylcamphorique.

AMIDES CAMPHORIQUES.

CAMPHORAMIDE, $C^{20} H^{18} N^2 O^4$.

En faisant passer un courant de gaz ammoniac sec à travers une dissolution d'acide camphorique dans l'alcool absolu, la température s'élève lorsque le gaz cesse d'être absorbé : si l'on évapore la liqueur, il reste un liquide sirupeux, insoluble dans l'eau, que l'on suppose être de la camphoramide : ce composé n'est pas altéré à froid par l'acide chlorhydrique, mais une dissolution de potasse en dégage de l'ammoniaque, et il se produit du camphorate de potasse.

ACIDE CAMPHORAMIQUE, $C^{20} H^{17} N O^6$.

L'acide camphoramique est solide, cristallisable en rhomboèdres incolores; il est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid; il est peu soluble dans l'alcool, dans lequel une partie cristallise en rhomboèdres; le reste se prend en une masse vitreuse.

Pour préparer l'acide camphoramique, on dissout l'acide camphorique anhydre dans l'alcool absolu bouillant, puis on fait passer dans la dissolution bouillante un courant de gaz ammoniac sec jusqu'à saturation; on laisse refroidir lentement, on place ensuite dans un endroit frais : on trouve le lendemain des cristaux dans la liqueur; on décante l'eau mère, qu'on concentre à une douce chaleur pour faire cristalliser de nouveau; les cristaux sont lavés avec de l'alcool absolu. Ce produit est du camphoramate d'ammoniaque, qu'on dissout dans une assez grande quantité d'eau, à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique pour saturer l'ammoniaque; on évapore alors à une douce chaleur pour faire cristalliser l'acide

Digitized by Google

camphoramique, qu'on purifie en le dissolvant à chaud dans l'alcool un peu dilué; ensuite on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Les camphoramates sont solubles.

CAMPHORIMIDE, $C^{20} H^{15} N O^{4}$.

La camphorimide est un corps solide, qui cristallise par sublimation; elle fond à une température élevée, sans se décomposer. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid; par le refroidissement elle y cristallise, en feuilles de fougère ou en tables hexagonales : si l'on évapore la dissolution alcoolique, elle se prend en une masse gommeuse, transparente.

On obtient la camphorimide en chauffant le camphoramate d'ammoniaque à $+ 150^{c}$; on purifie le produit en le dissolvant dans l'alcool bouillant pour faire cristalliser.

ESSENCES SULFURÉES.

Parmi les essences sulfurées, les deux plus remarquables sont celle de moutarde noire et celle d'ail. L'analyse de ces deux essences et la détermination de leurs équivalents ont montré que toutes les deux devaient être des composés d'un radical particulier, dont l'une, celle d'ail, était seulement un sulfure $C^{6} H^{5} S$, et l'autre un sulfocyanure de la formule $C^{6} H^{5} S, CyS$, radical auquel on a donné le nom d'*allyle*.

ESSENCE D'AIL, $C^{6} H^{5} S$.

Cette essence existe dans les parties de plusieurs plantes, d'où on peut l'extraire par distillation, principalement dans les gousses d'ail (*allium sativum*), puis dans les graines du *capsella bursa pastoria*, du *raphanis raphanistrum*, du *sisymbrium nasturtium*, qui n'en produisent que très-peu; enfin, dans les feuilles de l'*alliaria officinalis*, les feuilles et les graines du *thlaspi arvense*, etc.; mais ces deux dernières plantes donnent un mélange d'essence d'ail et d'essence de moutarde.

L'essence brute, qu'on obtient par la distillation, n'est pas du sulfure d'allyle pur : on la rectifie d'abord sur du chlorure de calcium, pour la dessécher, puis on la traite par quelques fragments de potassium ou de sodium, qui réagissent sur de l'oxyde d'allyle produit pen-

Digitized by Google

dant la distillation, et se combinent avec une petite quantité du soufre, qui est en excès; on distille.

Le sulfure d'allyle, ou essence d'ail pure, qu'on obtient ainsi est un liquide incolore, très-réfringent, plus léger que l'eau; son odeur n'est pas aussi désagréable que celle de l'essence brute. L'eau en dissout une petite quantité; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les acides étendus d'eau sont sans action sur ce composé; l'acide nitrique concentré l'attaque très-vivement, et produit des acides formique et oxalique; l'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en pourpre, mais sans altération, car l'essence se sépare et la liqueur se décolore si l'on ajoute de l'eau. Le gaz chlorhydrique est absorbé en grande quantité par le sulfure d'allyle, qui se colore en bleu foncé; si l'on chauffe ou si l'on étend d'eau, la couleur disparaît.

Le sulfure d'allyle produit des précipités seulement dans les sels des métaux de la dernière section; ces précipités n'ont pas toujours de la stabilité : celui qu'on obtient au moyen du sublimé corrosif, ou chlorure de mercure, est en partie soluble et en partie insoluble dans l'alcool; la partie soluble dans l'alcool donne par la chaleur de l'essence de moutarde, qui est du sulfocyanure de sulfure d'allyle.

Le nitrate d'argent en dissolution dans l'ammoniaque donne un précipité d'un blanc jaunâtre sale, qui lavé à l'alcool, séché, puis chauffé, donne du sulfure d'allyle et du sulfure d'argent.

Avec le chlorure d'or on obtient un précipité d'un beau jaune, qui ne tarde pas à s'agglutiner comme de la résine et se recouvre d'une pellicule d'or métallique. Le chlorure de platine en dissolution dans l'alcool étendu d'un peu d'eau produit aussi un précipité d'un beau jaune, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool concentré. M. Wertheim a trouvé à ce composé la composition suivante :

Carbone.	17,85
Hydrogène.	2,87
Soufre.	18,29
Chlore.	13,22
Platine.	48,53
	100,76

Ce composé peut servir à déterminer facilement quelle est la roportion du sulfure d'allyle qui se trouve mélangé avec le sulfo-

Digitized by Google

cyanure dans les essences sulfurées qui contiennent ces deux composés, comme celle qu'on obtient en distillant avec de l'eau les graines du *thlaspi arvense*, celles de *cresson*, de *radis*, de *cochlearia*.

OXYDE D'ALLYLE, $C^6 H^5 O$.

La composition de l'essence d'ail et celle du produit dont nous allons parler font supposer l'existence d'un radical $C^6 H^5$, auquel on donne le nom d'allyle. L'oxyde de ce radical est un liquide huileux, transparent, d'une odeur forte mais qui n'est pas celle de l'essence d'ail. Il a une odeur éthérée qui rappelle celle du raifort ; il bout vers + 88°.

On peut obtenir l'oxyde d'allyle de plusieurs manières : d'abord en traitant l'essence d'ail par le nitrate d'argent, qui donne des cristaux qu'on dissout dans l'ammoniaque : l'oxyde d'allyle se sépare, et vient à la surface ; on peut aussi l'obtenir en traitant l'essence de moutarde par une dissolution de potasse ou de soude, et en faisant réagir l'iodure d'allyle et l'oxyde de mercure.

La combinaison de nitrate d'argent et d'oxyde d'allyle a pour formule $C^6 H^5 O, AgO, NO^5$, et donne des cristaux incolores très-solubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcol, très-solubles dans ce liquide et dans l'éther bouillants. Les cristaux noircissent rapidement à la lumière et à + 100° : au-dessus de cette température il y a déflagration et production d'argent métallique. Ces cristaux sont solubles dans l'ammoniaque, qui en sépare une petite quantité d'oxyde d'allyle. Leur composition, calculée d'après les analyses par M. Wertheim, est :

Carbone.	16,44
Hydrogène.	2,28
Nitrogène.	6,39
Oxygène. . . . : . . .	25,37
Argent.	49,32
	99,80

ESSENCE DE MOUTARDE. SULFOCYANURE D'ALLYLE, $C^6 H^5 S, Cy S$.

L'essence que l'on retire par distillation de la farine de graine de moutarde noire ne se produit que sous l'influence de l'eau,

Digitized by Google

qui fait réagir une substance nommée *myrosine*, en se comportant comme un ferment sur l'acide myronique. On réduit la graine de moutarde noire en farine, qu'on soumet à l'action de la presse afin d'en extraire l'huile grasse, puis on l'humecte avec de l'eau, et on laisse macérer à froid pendant huit ou dix heures, temps nécessaire pour que la réaction qui produit le sulfure d'allyle ait lieu, puis on distille.

On ne retire de la graine qu'une très-faible quantité d'essence : selon Robiquet et Boutron 2, et selon d'autres $\frac{1}{2}$ pour 100 seulement. Ces différences peuvent tenir à la manière dont on a opéré.

Le sulfocyanure d'allyle est un liquide huileux, incolore, d'une saveur âcre, d'une odeur vive et pénétrante, qui provoque les larmes ; il est fortement vésicant : c'est ce composé qui agit comme dérivatif puissant dans les sinapismes.

Exposé au contact de l'air, il brunit lentement, et au bout de quelques années il laisse déposer une matière amorphe, d'un jaune orangé, soluble à chaud dans la potasse caustique, sans altération : on peut la précipiter de cette dissolution en saturant l'alcali par l'acide acétique. Le sulfocyanure d'allyle ressemble au persulfocyanogène. M. Witl l'a trouvé composé de :

Carbone.	28,60	
Hydrogène.	5,87	
Soufre.	20,72	
Nitrogène.	44,81	dosé par différence.
	100,00	

Le chlore qu'on fait arriver très-lentement dans le sulfocyanure d'allyle y produit des cristaux soyeux, volatils, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau et dans l'éther ; ces cristaux sont détruits par un excès de chlore, qui les change en une matière visqueuse, que la potasse résinifie. Le brome résinifie aussi le sulfocyanure d'allyle. L'iode s'y dissout en le colorant en brun rouge. Le soufre et le phosphore s'y dissolvent aussi en grande quantité à chaud, et se séparent en partie par le refroidissement.

L'acide nitrique étendu d'eau réagit vivement sur le sulfocyanure d'allyle : il se produit une matière résineuse ; l'eau mère qui s'en sépare contient des acides sulfurique, oxalique et un acide nitré qui a la consistance de la cire, est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, et forme avec la baryte un sel jaune amorphe, soluble dans l'eau seulement. L'acide chromique

Digitized by Google

oxyde facilement le sulfocyanure d'allyle en produisant beaucoup d'acide acétique et un peu d'acide propionique, dans la série duquel Gerhardt range tous les composés allyliques.

L'ammoniaque gazeuse est absorbée en grande quantité par le sulfocyanure d'allyle, en produisant de la thiosinamine, $C^8 H^8 N^2, S^2$; l'ammoniaque aqueuse donne le même résultat :

$$C^6 H^5 S, C^2N,S + NH^3 = C^8 H^8 N^2 S^2.$$

On a vu en parlant de l'oxyde d'allyle que quand on maintient le sulfocyanure d'allyle en contact avec de la chaux sodée à + 120° il se transforme en oxyde d'allyle et en sulfocyanure alcalin; mais si on le traite par une dissolution de potasse caustique il se produit de la sinapoline, $C^{14} H^{12} N^2 O^2$, du carbonate de potasse et du sulfure de potassium. L'hydrate d'oxyde de plomb produit une réaction semblable. La potasse en dissolution alcoolique le colore en brun, l'odeur d'essence de moutarde disparaît, la liqueur a l'odeur du poireau, et il se produit de l'acide *allylsulfocarbamique*, ou *sulfosinapique*, $C^8 H^7NS^4$. Dans cette expérience il faut verser le sulfocyanure d'allyle goutte à goutte dans la solution alcoolique de potasse : si l'on mêlait rapidement, il y aurait une vive ébullition; encore faut-il refroidir assez fortement cette dissolution.

Le sulfocyanure d'allyle chauffé avec du monosulfure de potassium donne à la distillation du sulfure d'allyle; il reste du sulfocyanure de potassium.

Le sulfocyanure d'allyle est décomposé en partie par quelques métaux, comme le cuivre, le mercure, l'argent, etc., qui se sulfurent : c'est pourquoi si l'on distille l'essence de moutarde dans des alambics de cuivre ce métal se sulfure.

ACIDE MYRONIQUE.

L'acide myronique ne se trouve que dans la graine de moutarde noire, celle de moutarde blanche n'en contient pas; on y trouve un autre acide, l'acide sinapique. La myrosine se trouve dans ces deux graines. L'acide myronique est cristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool; il forme des sels qui sont tous solubles dans l'eau et l'alcool et sont inodores : le myronate de potasse donne de gros cristaux. La myrosine décompose l'acide myronique et les myronates en présence de l'eau, en donnant du sulfocyanure d'allyle.

Pour obtenir l'acide myronique on dessèche la farine de mou-

Digitized by Google

tarde noire à + 100°, puis on en extrait l'huile par expression, et on l'épuise ensuite par l'alcool à 85° centésimaux, pour dissoudre les matières qui accompagnent le myronate de potasse et qui l'empêcheraient de cristalliser : l'alcool ne dissout qu'une petite quantité de ce sel, qu'on peut en retirer. La matière épuisée par l'alcool est passée sur une toile, puis traitée par l'eau à la température de + 30° au plus ; on filtre, et on concentre presque à consistance de sirop ; on y ajoute de l'alcool faible, qui en précipite une matière mucilagineuse ; on filtre de nouveau, pour concentrer et faire cristalliser : les cristaux étant lavés à l'alcool sont ensuite dissous dans un peu d'eau, et l'on ajoute de l'acide tartrique de manière à produire du tartrate acide de potasse : pour 100 de myronate il faut 38 d'acide tartrique ; on concentre et l'on dissout l'acide par l'alcool ; on peut aussi transformer le myronate de potasse en un sel de baryte, qu'on décompose par l'acide sulfurique. La composition de cet acide n'est pas bien déterminée.

MYROSINE.

La myrosine est une substance albuminoïde, blanche, soluble dans l'eau, se coagulant par la chaleur, par l'alcool et par les acides ; dans cet état elle ne produit plus de sulfocyanure d'allyle avec l'acide myronique et les myronates, mais elle reprend cette propriété quand on la laisse en contact avec l'eau pendant un ou deux jours. Sa dissolution dans l'eau mousse comme celles du savon et de la saponine.

On l'extrait de préférence de la graine de moutarde blanche ; elle existe aussi dans le *raphanus sativus*, les *brassica oleracea*, *campestris*, *erysimum alliaria*, *cheiranthus cheiri*, *draba verna*, *cardamine pratensis*, *amara*, *thlaspi arvense*, selon M. Lepage.

Pour l'extraire on traite la farine de moutarde blanche par l'eau froide ; on filtre, on évapore à une température qui ne dépasse pas + 40° ; puis on ajoute peu à peu de l'alcool, qui la coagule jusqu'à consistance de sirop ; on la sépare ainsi des corps étrangers qui l'accompagnent ; on peut ensuite la dissoudre dans l'eau et la dessécher à une très-douce température.

La composition et l'équivalent de la myrosine ne sont pas déterminés ; quand on l'incinère on obtient des cendres qui contiennent du sulfate de chaux.

Digitized by Google

SINAPINE, $C^{32}H^{23}NO^{10}$.

Dans la graine de moutarde blanche, la myrosine est accompagnée d'une substance alcaline peu stable, à laquelle on a donné le nom de *sinapine :* elle y est à l'état de sulfocyanhydrate; on ne la connaît qu'à l'état de dissolution, où elle est d'un jaune foncé et a une réaction alcaline assez prononcée : elle forme des sels incolores, assez stables, solubles, incristallisables.

Le nitrate cristallise en aiguilles. On l'obtient en traitant par le nitrate d'argent la dissolution de sulfocyanhydrate extrait directement de la farine. Le sulfate acide s'obtient en traitant par l'acide sulfurique concentré une dissolution alcoolique concentrée de sulfocyanhydrate : le sel se dépose en paillettes abondantes, qui contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation. On le transforme en sulfate neutre en y ajoutant une quantité de solution de baryte capable de saturer la moitié de l'acide, puis on filtre et l'on concentre fortement; on obtient ainsi une masse cristalline extrêmement soluble dans l'eau.

Le chlorhydrate, qui cristallise en aiguilles, s'obtient en traitant le sulfate neutre par le chlorure de barium.

Le sulfocyanhydrate, qui existe tout formé dans la graine, cristallise en aiguilles groupées, volumineuses, jaunâtres : peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool, très-solubles à chaud dans ces deux liquides, et insolubles dans l'éther. Quand ce sel est pur il fond à + 130°, sans décomposition, en un liquide jaune, qui par le refroidissement se prend en une masse vitreuse.

Il y a plusieurs procédés pour extraire ce sel de la farine de moutarde blanche; le plus simple est celui qui est employé par MM. Henry et Garot; il consiste à traiter la farine par l'eau : on concentre à consistance de sirop; le sel brut cristallise : on le presse entre des doubles de papier à filtre, puis on le fait cristalliser en le dissolvant dans de l'alcool à 90° centésimaux bouillant.

ACIDE SINAPIQUE, $C^{22}H^{12}O^{10}$.

Quand on fait bouillir la dissolution de sulfocyanhydrate de sinapine avec de la potasse caustique, la sinapine, isolée de l'acide, se dédouble, en fixant 2 équivalents d'eau, en acide sinapique et

Digitized by Google

en un autre alcaloïde, $C^{10} H^{13} N O^2$, auquel on a donné le nom de *sinkaline :*

$$C^{22} H^{23} N O^{20} + 2 HO = C^{22} H^{12} O^{10} + C^{10} H^{13} N O^2.$$

L'acide sinapique cristallise en petits prismes, à peine solubles dans l'eau froide, mais un peu plus dans l'eau bouillante, peu solubles à froid dans l'alcool, et très-solubles dans l'alcool bouillant, insolubles enfin dans l'éther. Il fond à + 200° environ, et se prend en une masse cristalline. L'acide nitrique le dissout en se colorant en rouge et en le décomposant en acide oxalique et en un produit nitré.

On obtient cet acide en faisant bouillir le sulfocyanhydrate brut de sinapine avec une dissolution de potasse caustique; on sature ensuite l'excès de potasse par l'acide chlorhydrique : l'acide sinapique se précipite par le refroidissement; on décante, on l'exprime entre plusieurs doubles de papier à filtre, puis on le dissout dans l'alcool faible bouillant, pour le laisser cristalliser par le refroidissement.

SINAPATES.

Les sinapates alcalins sont très-solubles et cristallisables, les autres le sont très-peu ; ils s'altèrent facilement, excepté celui de baryte.

SINKALINE, $C^{10} H^{13} N O^2$.

La sinkaline, qui se produit en même temps que l'acide sinapique, par le dédoublement de la sinapine, est un alcaloïde qui se prend en une masse cristalline incolore, ou un peu brunâtre, par une concentration convenable de sa dissolution ; elle est extrêmement soluble, déliquescente ; elle absorbe l'acide carbonique de l'air ; elle agit sur les dissolutions métalliques presque aussi énergiquement que la potasse, en précipitant les oxydes ; elle précipite même la chaux. L'alumine et le sesquioxyde de chrome se dissolvent dans un excès de sinkaline : c'est une base très-énergique. La sinkaline est volatile en se décomposant : elle donne des vapeurs qui ont l'odeur de méthylamine : il reste du charbon ; elle dissout le soufre, et se combine probablement avec lui, au moins partiellement, car

Digitized by Google

si l'on ajoute un acide, il se dégage de l'acide sulfurique et il se dépose du soufre.

On obtient la sinkaline en faisant bouillir le sulfocyanhydrate de sinapine avec de l'eau de baryte jusqu'à ce que l'acide sinapique soit entièrement précipité à l'état de sinapate de baryte; on filtre, on acidule avec de l'acide sulfurique, puis on ajoute un mélange de sulfates de cuivre et de fer pour précipiter l'acide sulfocyanhydrique devenu libre; après avoir filtré de nouveau, on ajoute de la baryte en léger excès pour précipiter l'acide sulfurique et l'excès des sels de fer et de cuivre; après une nouvelle filtration, la liqueur ne contenant plus que de la sinkaline et de la baryte, on y fait passer un courant de gaz carbonique, qui précipite la baryte et forme avec la sinkaline un carbonate qui reste en dissolution; on filtre, et l'on décompose par l'acide chlorhydrique; on sépare alors cet alcaloïde au moyen d'un petit excès d'oxyde d'argent, qui par simple digestion se combine avec le chlore; on concentre ensuite la dissolution filtrée dans le vide, car au contact de l'air elle se carbonaterait de nouveau.

La sinkaline forme des sels solubles et même très-déliquescents; elle forme des sels doubles avec les chlorures d'or et de platine, ou des chloraurate et chloroplatinate.

THIOSINAMINE ou RHODALINE, $C^8 H^8 N^2 S^2$.

La thiosinamine cristallise en beaux prismes droits, rhomboïdaux, incolores, d'un vif éclat; elle est inodore; sa saveur est amère; elle fond à + 70°; à + 200°, elle produit des vapeurs âcres et alcalines; il reste du charbon. La thiosinamine est soluble à chaud, dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther : ces dissolutions sont sans action sur les réactifs colorés.

Les acides dilués décomposent la thiosinamine à chaud; les acides sulfurique et phosphorique en dégagent de l'acide sulfocyanhydrique; l'acide nitrique l'attaque en produisant de l'acide sulfurique; elle se combine cependant avec ces acides, et produit des sels cristallisables et des sels doubles.

Lorsqu'on broye la thiosinamine avec de l'oxyde de mercure, il se forme de l'eau, de la sinamine et du sulfure de mercure :

$$C^8 H^8 N^2 S^2 + 2 Hg O = C^8 H^6 N^2 + 2 Hg S + 2 HO.$$

Digitized by Google

On obtient cette combinaison en mêlant les essences de moutarde noire ou de raifort avec l'ammoniaque en dissolution dans un flacon bouché à l'émeri; après quelques jours de digestion, l'essence a disparu, et à sa place on voit une masse cristalline de thiosinamine : on comprime entre plusieurs papiers à filtre, on redissout dans l'eau avec du charbon animal pour la décolorer, on filtre, et par le refroidissement elle cristallise.

MM. Hinterberger et Zinin ont obtenu les *amylthiosinamine*, *phénylthiosinamine* et *naphylthiosinamine* (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXIII, p. 346, et *Journ. f. prakt. Chem.*, 1852, LVII, p. 173).

SÉRIE BENZOÏQUE.

Parmi les baumes et les essences, il y en a qui donnent des produits formant des séries très-nombreuses; tels sont le benjoin, le baume de Tolu, les essences d'amande amère, de cannelle, d'anis; séries théoriquement trop importantes pour que nous ne donnions pas au moins l'histoire des principaux composés qui en font partie.

BENZOÏLE, $C^{14} H^5 O^2$.

Le benzoïle peut être considéré comme le radical de tous les produits qui constituent cette série; mais il est encore hypothétique, car on n'est pas parvenu à l'isoler.

ESSENCE D'AMANDE AMÈRE, HYDRURE DE BENZOÏLE, $C^{14} H^6 O^2$.

L'essence d'amande amère pure est l'hydrure de benzoïle : elle est incolore; son odeur est à peu près celle de l'essence brute, sa saveur est âcre; elle réfracte fortement la lumière; sa densité est de 1,043; elle bout à + 180°; elle brûle avec une flamme fuligineuse.

Lorsqu'on fait passer l'essence d'amande amère dans un tube de porcelaine rempli de fragments de ponce ou de porcelaine et chauffé au rouge, cette essence se dédouble en 1 équivalent de benzine et 2 d'oxyde de carbone :

$$C^{14} H^6 O^2 = C^{12} H^6 + 2 CO.$$

Digitized by Google

100 parties d'eau n'en dissolvent que 3,33 ; elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. L'essence brute contient de l'acide cyanhydrique, qui la rend vénéneuse.

Exposée à l'air humide, elle absorbe facilement l'oxygène, et se change en acide benzoïque ; la même transformation s'opère quand on la chauffe avec de l'hydrate de potasse : il y a dégagement de 1 équivalent d'hydrogène, provenant de l'hydrate, et l'équivalent d'oxygène de cette eau se combine avec l'essence déshydrogénée pour produire l'acide qui s'unit à la potasse. L'essence d'amande amère se dissout dans la solution alcoolique de potasse; en opérant à l'abri du contact de l'air, et sans que l'alcool se décompose, il se produit du benzoate de potasse et de l'hydrure de toluényle :

$$2\,C^{14}\,H^{6}\,O^{2} + KO,\,HO = KO,\,C^{14}\,H^{5}\,O^{3} + C^{14}\,H^{8}\,O^{2}.$$

Le chlore sec attaque l'essence d'amande amère, et la transforme en chlorure de benzoïle; quand il est humide, il donne du benzoate d'hydrure de benzoïle. Le brome en se dissolvant donne du bromure de benzoïle. L'iode est sans action.

L'acide nitrique bouillant change difficilement cette essence en acide benzoïque, mais s'il est fumant il produit de nitrobenzoïle.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid cette essence en se colorant en rouge; si l'on chauffe elle se charbonne, et il se dégage de l'acide sulfureux. L'acide sulfurique de Nordhausen donne le même produit que le chlore humide. L'acide sulfhydrique donne un composé sulfuré.

L'ammoniaque attaque vivement cette essence, en dégageant de l'eau et en donnant de l'hydrobenzamide, dont la formule est $C^{42}\,H^{18}\,N^{2}$:

$$3\,C^{14}\,H^{6}\,O^{2} + 2\,NH^{3} = C^{44}\,H^{18}\,N^{2} + 6\,HO.$$

Le perchlorure de phosphore réagit sur l'hydrure de benzoïle en produisant de l'oxychlorure et du chlorobenzol :

$$C^{14}\,H^{6}\,O^{2} + P\,Cl^{5} = P\,Cl^{3}\,O^{2} + C^{14}\,H^{6}\,Cl^{2}.$$

L'hydrure de benzoïle résulte de changements opérés par différents agents oxydants, tels que les acides nitrique, chromique, ou le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, sur plusieurs composés de cette essence ; il résulte même de l'action de l'acide chromique ou du mélange d'oxyde de manganèse et de l'acide sulfurique sur la fibrine, la caséine, l'albumine, etc.; enfin, et plus gé-

Digitized by Google

néralement, par l'action de l'eau sur les amandes amères, qui contiennent une substance qu'on nomme *amygdaline*. Cette réaction résulte de l'action d'un ferment particulier, qu'on nomme *émulsine* ou *synaptase*, et qui n'agit qu'en présence de l'eau, ferment que l'on trouve aussi dans les amandes douces; mais ces dernières ne contiennent pas l'amygdaline.

Dans cette sorte de fermentation, l'amygdaline, $C^{40} H^{27} NO^{22}$, se sépare, en se combinant avec les éléments de 4 équivalents d'eau, en hydrure de benzoïle, acide cyanhydrique et glucose, ainsi que l'ont prouvé MM. Liebig et Woehler; l'équation suivante en donne les résultats :

$$C^{40} H^{27} N O^{22} + HO = C^{14} H^{6} O^{2} + C^{2} N H + 2 (C^{12} H^{12} O^{12}).$$

Pour obtenir l'essence d'amande amère on prend le tourteau de ces amandes, dont on a extrait l'huile; on le broye et le délaye avec de l'eau; on chauffe le mélange à + 30° dans un alambic pendant vingt-quatre heures, pour que la réaction s'accomplisse. L'odeur d'acide cyanhydrique se fait sentir presque aussitôt que le mélange est opéré; après les vingt-quatre heures on distille, en ayant soin de remuer la matière si l'on distille à feu nu, parce que sans cela elle s'attacherait au fond; mais il vaut mieux opérer par un courant de vapeur.

Comme l'essence qui distille est plus pesante que l'eau, elle se rend au fond du récipient; mais l'eau, qui surnage, en contient une assez grande quantité en dissolution. On peut l'en extraire par la distillation; elle passe dans les premiers produits avec une certaine quantité d'eau.

Cette essence brute est un mélange, en proportions variables, d'hydrure de benzoïle et d'acide cyanhydrique. On peut séparer cet acide par plusieurs procédés : ainsi l'on peut mettre pendant quelques jours l'essence en contact avec de l'oxyde de mercure en poudre fine et délayée dans de l'eau : il se forme du cyanure de mercure, dont on facilite la production en agitant souvent, puis on rectifie; ou bien l'on ajoute à l'essence un peu de lait de chaux et de protochlorure de fer, et l'on distille : l'hydrure de benzoïle passe avec un peu d'eau, qu'on décante; on rectifie ensuite sur de la chaux vive.

Les noyaux de prunes, d'abricots, de pêches, de cerises, contiennent de l'essence d'amande amère, ainsi que les feuilles du laurier-cerise, qui peuvent en donner en les distillant avec de l'eau.

Digitized by Google

BENZOÏNE, C^{28} H^{12} O^4.

La benzoïne se trouve quelquefois toute formée dans l'essence d'amande amère; elle a la même composition que l'hydrure de benzoïle, mais son équivalent en est le double; elle cristallise en aiguilles et en prismes transparents, incolores, fusibles à + 120° en un liquide incolore qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement; à une température plus élevée elle distille sans décomposition; elle brûle avec une flamme fuligineuse.

L'eau bouillante dissout une petite quantité de benzoïne; elle est très-soluble dans l'alcool; l'acide sulfurique la dissout à froid sans décomposition, et se colore en violet : à chaud le mélange noircit.

Le chlore réagit sur la benzoïne en donnant de l'acide chlorhydrique et du benzile ; le chlore enlève 2 équivalents d'hydrogène. Le brome se comporte de la même manière. L'acide nitrique produit aussi du benzile; il y a dégagement de vapeurs nitreuses.

La potasse en dissolution alcoolique donne à chaud du benzilate de potasse; il se dégage de l'hydrogène; l'hydrate de potasse en fusion donne du benzoate et de l'hydrogène.

On obtient la benzoïne en traitant l'essence brute d'amande amère par son volume de dissolution alcoolique saturée de potasse caustique : le mélange se prend en masse au bout de peu de temps; on exprime le produit entre plusieurs doubles de papier à filtre, et on le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool.

BENZILE, C^{20} H^{10} O^4.

Le benzile cristallise en beaux prismes, jaunâtres, insipides, inodores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Le benzile fond un peu au-dessus de + 100°; il est volatil sans décomposition.

On obtient le benzile en faisant agir le gaze chlore sur la benzoïne en fusion, ou mieux en la traitant par l'acide nitrique à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses.

Le benzile forme un cyanhydrate cristallisable et plusieurs dérivés ammoniacaux : l'*imabenzile*, C^{56} H^{22} NO^2; la *benzilimide*, $C^{56}H^{22}$ N^2 O^4; le *benzilam*, C^{56} H^{18} N^2. (Voir Gerhardt, t. III, p. 281.)

Digitized by Google

ACIDE BENZILIQUE, $C^{28} H^{12} O^{6}$.

L'acide benzilique cristallise en aiguilles, brillantes, incolores; il est soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et l'éther; il fond à + 12°: par une chaleur un peu plus forte, il rougit, puis donne des vapeurs violettes, qui se condensent en un liquide rougeâtre. L'acide sulfurique concentré le colore en cramoisi.

On prépare l'acide benzilique en faisant chauffer une dissolution alcoolique de potasse avec du benzile : la liqueur se colore en violet, mais se décolore en prolongeant l'ébullition; le mélange ne trouble pas l'eau. Quand la réaction est achevée, on évapore à siccité; on pulvérise la masse, qu'on introduit dans un flacon où l'on fait arriver un courant lent d'acide carbonique jusqu'à ce que la potasse en soit saturée; on dissout alors dans l'alcool pour séparer le carbonate de potasse, et l'on évapore la solution filtrée pour chasser l'alcool, après avoir décoloré par le charbon animal : on redissout le sel dans l'eau, et on sursature la potasse par l'acide chlorhydrique: l'acide benzilique cristallise par le refroidissement.

DÉRIVÉS DE L'HYDRURE DE BENZOÏLE.

CHLORURE DE BENZOÏLE, $C^{14} H^{5} O^{2} Cl$.

Le chlorure de benzoïle est un liquide incolore, qui a l'odeur de raifort : il provoque les larmes; sa densité est de 1,196; il bout à + 197°; la densité de sa vapeur est de 4,987; il distille sans décomposition; il brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert; il dissout le soufre et le phosphore à chaud. A l'air humide il se transforme peu à peu en acides benzoïque et chlorhydrique; l'eau bouillante le dissout d'abord, puis donne la même décomposition; avec l'alcool il produit de l'acide benzoïque. L'éther est sans action sur ce composé.

La baryte et la chaux anhydres sont sans action sur le chlorure de benzoïle, même à chaud; mais les alcalis en dissolution ou hydratés le décomposent à chaud, en produisant un chlorure et un benzoate. L'ammoniaque gazeuse et l'ammonaique sèche le décomposent en donnant du chlorhydrate d'ammoniaque et de la benzamide. Chauffé avec du benzoate de soude, il donne du chlorure de sodium et de

Digitized by Google

l'acide benzoïque anhydre; avec le formiate de soude, il donne du chlorure de sodium, de l'acide benzoïque ordinaire et du gaz oxyde de carbone.

On obtient facilement le chlorure de benzoïle en traitant 122 parties d'acide benzoïque par 211 de perchlorure de phosphore, dans une cornue tubulée à laquelle on adapte un récipient qu'on refroidit; on chauffe doucement; la réaction devient bientôt extrêmement vive : il se dégage une grande quantité d'acide chlorhydrique. Quand la réaction est calmée, on introduit un thermomètre par la tubulure de la cornue ; on chauffe, et l'on recueille à part tout ce qui passe avant la température de + 196° : c'est un mélange de chlorure de benzoïde et d'oxychlorure de phosphore; on change le récipient : ce qui passe à + 196° est du chlorure de benzoïle pur.

BROMURE DE BENZOÏLE, $C^{14} H^{5} O^{2} Br$.

Le bromure de benzoïle est solide, et forme une masse feuilletée qui fond à une douce chaleur et produit un liquide brun ; il a une odeur un peu aromatique et semblable à celle du chlorure de benzoïle, mais faible. L'eau le décompose; il se dissout dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient en traitant l'hydrure de benzoïle par le brome : il se dégage de l'acide bromhydrique, qu'on chasse entièrement par la chaleur en même temps que l'excès du brome.

IODURE DE BENZOÏLE.

L'iodure de benzoïle est solide, et forme une masse feuilletée, incolore, fusible, qui dégage des vapeurs d'iode ; il a l'odeur du chlorure de benzoïle; l'eau le décompose. On l'obtient en chauffant un mélange d'iodure de potassium et de chlorure de benzoïle ; il se forme du chlorure de potassium et de l'iodure de benzoïle, qui distille.

CYANURE DE BENZOÏLE, $C^{14} H^{5} O^{2} Cy$.

Le cyanure de benzoïle est un liquide incolore au moment où il vient d'être préparé, mais qui devient promptement jaune. Son odeur vive ressemble à celle de l'essence de cannelle : elle provoque

Digitized by Google

les larmes; sa saveur, âcre et douceâtre, ressemble à celle des amandes amères. Sous l'eau, au bout d'un peu de temps à froid et très-promptement à chaud, il se transforme en acides benzoïque et cyanhydrique; il brûle avec une flamme blanche, fuligineuse.

On l'obtient en traitant le chlorure de benzoïle par le cyanure de mercure; on chauffe : le cyanure de benzoïle distille.

CHLOROBENZOL, C^{24} H^{6} Cl^{2}.

Le chlorobenzol, ou hydrure de chlorobenzoïle, est un liquide limpide, insoluble dans l'eau; il est incolore, presque inodore à froid : à chaud, il a une odeur forte et irritante; il bout à + 206°; sa densité est de 1,245; celle de sa vapeur est de 5,64; il est soluble dans l'alcool et l'éther. On l'obtient en distillant l'hydrure de benzoïle avec du perchlorure de phosphore; il se forme de l'oxychlorure de phosphore et du chlorobenzol, qu'on sépare en distillant : le chlorobenzol passe en dernier.

HYDRURE DE NITROBENZOÏLE, C^{14} H^{5} (NO^{4}) O^{2}.

L'hydrure de nitrobenzoïle est une huile jaunâtre, qui se concrète quelque temps après avoir été obtenue; il est peu soluble dans l'eau froide, mais plus à chaud; par le refroidissement il cristallise en aiguilles incolores, brillantes, inodores, d'une saveur âcre; il est fusible à environ + 50°, et se solidifie à + 46; il se volatilise sans décomposition; ses vapeurs ont une odeur agréable au premier moment, mais qui devient irritante; il brûle avec une flamme fuligineuse. On l'obtient en traitant l'hydrure de benzoïle par l'acide nitrique fumant.

HYDROBENZAMIDE, C^{42} H^{18} N^{2}.

L'hydrobenzamide est solide; elle cristallise en octaèdres dans l'alcool; elle a une saveur de praline; elle s'obtient en faisant réagir 2 équivalents d'ammoniaque sur 3 équivalents d'hydrure de benzoïle, dont les 6 équivalents d'oxygène se combinent avec 6 d'hy-

Digitized by Google

drogène de l'ammoniaque pour former de l'eau : les 2 équivalents de nitrogène de l'ammoniaque remplacent les 6 d'oxygène.

L'hydrobenzamide donne des produits assez nombreux par l'action de quelques réactifs ; la potasse en dissolution bouillante la transforme en *amarine*, qui est son isomère. Ces alcaloïdes s'obtiennent aussi en faisant passer jusqu'à sursaturation du gaz ammoniac dans une dissolution d'essence d'amande amère dans l'alcool. L'hydrobenzamide cristallise en aiguilles ; elle est soluble dans l'alcool et l'éther, et insoluble dans l'eau ; elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi ; elle est fusible et volatile ; chauffée avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, elle donne de l'acide benzoïque, qui distille en grande abondance. L'amarine forme des sels qui sont peu solubles dans l'eau, excepté l'acétate, qui est très-soluble.

L'hydrobenzamide en poudre et fondue avec de l'hydrate de potasse se colore peu à peu en jaune et finit par devenir noire : il se dégage de l'hydrogène, de l'hydrogène carboné et de l'ammoniaque ; le résidu traité par l'eau tant qu'elle est alcaline laisse un résidu en poudre jaune, qui contient une huile, de la *benzostilbine* et de la *benzolone* ; en traitant par l'alcool bouillant, on dissout seulement l'huile et la benzostilbine ; on sépare la benzolone en filtrant ; la benzostilbine cristallise par le refroidissement.

Quand on distille l'hydrobenzamide, elle se décompose en dégageant de l'ammoniaque et des vapeurs d'une huile odorante, très-fluide, qui se condense ; lorsqu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, il reste dans la cornue une matière fondue, qui coulée dans un mortier et pulvérisée, puis épuisée par l'éther et ensuite traitée par l'alcool bouillant, auquel on ajoute un peu de potasse caustique, laisse déposer par le refroidissement des aiguilles soyeuses, incolores, insipides, inodores, insolubles dans l'eau bouillante, fusibles à + 260°, qui sont de la *lophine* ou *pyrobenzoline*.

Quoique la lophine en dissolution alcoolique ne ramène pas au bleu le tournesol rougi, elle se combine cependant avec les acides et donne des sels, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et cristallisables.

L'urée, l'aniline forment avec l'hydrure de benzoïle des combinaisons, qu'on nomme *benzoïluréide*, *benzoïlanilide*. L'acide sulfhydrique enlève tout l'oxygène à l'hydrure de benzoïle ; il se forme de l'eau, et les 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 de soufre : le composé pulvérulent, blanc, insoluble, qui en ré-

Digitized by Google

sulte est de l'*hydrure de sulfobenzoïle*. Si au lieu de faire agir l'acide sulfhydrique sur l'hydrure de benzoïle on prend l'hydrure de nitrobenzoïle, on obtient l'*hydrure de sulfobenzole nitrique*.

Quand on remplace l'acide par le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient des cristaux d'un autre composé, qu'on nomme *hydrure de sulfazobenzoïle*.

Ces produits sulfurés soumis à l'action de la chaleur donnent de nouveaux composés, le *stibilène*, le *thionessale*, le *picryle*. Nous ne faisons qu'indiquer ces composés, dont on trouvera tous les détails dans le traité de Gerhardt, ainsi que ceux qui concernent l'action des acides sulfureux et sulfurique sur l'hydrure de benzoïle.

AMYGDALINE, $C^{40}\ H^{27}\ N\ O^{22}$ — C HO.

L'amygdaline, que nous avons seulement nommée, est un corps solide, cristallisable en lames minces, blanches, nacrées, contenant 6 équivalents d'eau de cristallisation, qui peuvent être dégagés à + 120°. L'amygdaline est très-soluble dans l'eau : cette dissolution a une saveur un peu amère ; elle est soluble dans l'alcool absolu bouillant, mais insoluble dans l'éther : cette dissolution devie le plan de polarisation à gauche. Les alcalis en dissolution bouillante en dégagent de l'ammoniaque, et changent l'amygdaline en *acide amygdalique*, $C^{40}\ H^{26}\ O^{24}$, qui réduit à chaud les sels d'argent.

La propriété la plus remarquable de l'amygdaline est celle par laquelle en présence de l'émulsine et de l'eau elle se sépare, comme nous l'avons vu, en hydrure de benzoïle, acide cyanhydrique et glucose.

Pour obtenir l'amygdaline on broye les amandes amères, on les exprime entre des plaques de fer chaudes pour en extraire l'huile douce autant que possible : on broye de nouveau le résidu, et on l'épuise par l'alcool concentré bouillant ; on passe sur un linge et l'on presse ensuite ; on réunit les liqueurs dans un flacon, que l'on bouche pour laisser séparer l'huile, qu'on enlève par décantation : la liqueur alcoolique, claire, est distillée au bain-marie jusqu'à ce qu'on ait recueilli les cinq sixièmes du volume de l'alcool ; on laisse refroidir le résidu, auquel on ajoute son volume d'éther, qui précipite entièrement l'amygdaline ; on jette sur un filtre, et l'on presse entre plusieurs papiers ; on lave avec de l'éther pour dissoudre l'huile dont

Digitized by Google

le produit est imprégné, puis on dissout dans l'alcool bouillant pour faire cristalliser.

COMBINAISONS DE L'HYDRURE DE BENZOÏLE AVEC L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

CYANHYDRATE D'HYDRURE DE BENZOÏLE, $C^{14} H^{6} O^{2} Cy H$.

Quand on distille avec de l'eau la farine d'amande amère, les feuilles de laurier-cerise, les jeunes pousses, les fruits et l'écorce de l'amelanchier vulgaire, etc., la liqueur obtenue contient des produits benzoïliques; si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique et si l'on évapore la liqueur à une température inférieure à + 100°, il s'en sépare une huile jaunâtre, presque inodore, peu soluble dans l'eau. Cette substance, un peu amère, est sans action sur les réactifs colorés : elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther, et inaltérable à l'air; quand on la chauffe, elle bout à + 170°, mais s'altère même dès + 100°, en donnant de l'acide cyanhydrique et de l'hydrure de benzoïle; en ajoutant une dissolution de potasse caustique on obtient du cyanure de potassium avec de l'hydrure de benzoïle.

BENZIMIDE, $C^{46} H^{18} N^{2} O^{4}$.

Lorsqu'on distille l'essence brute d'amande amère, on obtient souvent un résidu d'apparence résineuse, qui est un mélange d'hydrure de benzoïle, de benzoïne et de benzimide, qu'on nomme aussi *hydrure de cyanobenzoïle :* en traitant ce résidu par une petite quantité d'alcool bouillant et filtrant, la benzimide se dépose la première, en flocons blancs, légers, quelquefois un peu verdâtres et fusibles; si l'on chauffe un peu fortement, cette substance se décompose en laissant du charbon. L'acide nitrique la dissout en la décomposant. L'acide chlorhydrique bouillant en dégage de l'hydrure de benzoïle; il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et peut-être de l'acide formique. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en vert, puis en rouge; l'eau la précipite sans altération. L'acide sulfurique fumant la dissout en

Digitized by Google

produisant une riche couleur bleue, qui se détruit au contact de l'air humide.

Quand on fait passer du gaz ammoniac sec dans de l'essence d'amande amère chauffée à $+100°$, on obtient en même temps deux autres hydrures de cyanobenzoïle, qui se déposent en même temps après vingt-quatre heures : l'un des deux est soluble dans l'alcool bouillant et cristallise en petites aiguilles prismatiques, fusibles, dégageant de l'acide cyanhydrique quand on chauffe un peu fortement : sa composition correspond à la formule $C^{44} H^{28} N^2 O^2$; l'autre est une poudre blanche cristalline, fusible, par le refroidissement; elle se prend en une masse d'apparence fibreuse, au-dessus de laquelle il se forme de petits prismes : sa formule est $C^{30} H^{12} N^2$.

ACIDE FORMOBENZOÏLIQUE,

$C^{32} H^{16} O^{12}$ ou $2 (C^{14} H^6 O^2, C^2 H^2 O^4)$.

L'acide formobenzoïlique est solide; il cristallise en tables rhomboïdales ou en paillettes incolores, brillantes; il a une saveur acide très-forte, une odeur d'amande douce. Chauffé à une douce chaleur, il fond, laisse dégager de l'eau et se change en une huile jaunâtre; si l'on élève la température, il se décompose en donnant de l'hydrure de benzoïle et d'autres produits volatils, qui ont une odeur de benjoin ou d'aubépine; le résidu est charbonneux.

Le chlore gazeux en passant dans la dissolution aqueuse de cet acide y fait déposer une huile, qui a l'odeur du chlorure de benzoïle; si lon ajoute alors de la potasse, et si l'on continue à faire passer du chlore, il se fait un dépôt d'acide benzoïque et il se dégage de l'acide carbonique.

L'acide nitrique décompose l'acide formobenzoïlique à chaud en dégageant de l'acide carbonique, des vapeurs nitreuses et des vapeurs composées d'hydrure de benzoïle et d'acide benzoïque ou nitrobenzoïque, qui cristallisent. L'acide sulfurique le dissout à froid; si l'on chauffe, il se dégage du gaz oxyde de carbone.

On obtient l'acide formobenzoïque en ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué à l'eau distillée d'amande amère et en évaporant au bain-marie jusqu'à siccité : il se produit dans cette opération du chlorhydrate d'ammoniaque en même temps que l'acide formobenzoïlique; on traite le résidu solide par l'éther, qui ne dissout que l'acide et le dépose en cristaux, qui sont quelquefois un peu co-

Digitized by Google

lorés; dans ce cas on les décolore par du noir animal préalablement lavé à l'acide. On peut aussi obtenir l'acide formobenzoïque en traitant l'amygdaline par l'acide chlorhydrique fumant.

Les formobenzoïlates alcalins et alcalinoterreux sont solubles, difficilement cristallisables; les autres sont généralement insolubles ou peu solubles; ils doivent être bibasiques, d'après la composition des sels de plomb et d'argent.

Nous renverrons au traité de Gerhardt pour les combinaisons du benzoïde avec le sulfocyanogène et avec le phénile.

ACIDE BENZOÏQUE ANHYDRE, $C^{14} H^5 O^3$.

L'acide benzoïque anhydre est solide; il cristallise en prismes obliques, incolores; il est insoluble dans l'eau à froid, un peu soluble à chaud; il se dissout dans l'alcool et l'éther: ses solutions récemment préparées sont sans action sur le tournesol. Cet acide fond à + 310° sans altération.

Lorsqu'on le maintient un certain temps dans l'eau bouillante, il s'hydrate et rougit au tournesol.

Chauffé avec de l'ammoniaque en dissolution, il se forme de la benzamine, qui cristallise, et il reste du benzoate d'ammoniaque en dissolution.

On peut obtenir l'acide benzoïque anhydre par plusieurs procédés. Le plus commode consiste à introduire de l'oxychlorure de phosphore ou du perchlorure de phosphore dans un ballon; on y verse ensuite cinq ou six fois son poids de benzoate de soude sec et en poudre; on agite sans interruption pour que la réaction s'établisse dans toute la masse; on chauffe alors dans une étuve à + 150° jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'odeur de chlorure de benzoïle; on lave le résidu à froid avec une faible dissolution d'ammoniaque caustique, pour enlever le chlorure de benzoïle qui pourrait s'y trouver si l'on avait employé un excès d'oxychlorure de phosphore.

L'acide benzoïque anhydre forme des combinaisons avec quelques acides organiques, qu'on nomme acides acétobenzoïque, angélobenzoïque, valérobenzoïque, pélargobenzoïque, etc., anhydres, ou acétate, valérate, etc., de benzoïle.

L'acide benzoïque anhydre se combine de même avec l'acide nitrique, et produit deux composés distincts, l'acide nitrobenzoïque anhydre, ou nitrobenzoate de nitrobenzoïle, dont la formule est

Digitized by Google

$(C^{28} H^{8} NO^{4})^{2} O^{6}$, et l'acide benzonitrobenzoïque anhydre, ou benzoate de nitrobenzoïle, qui a pour formule $C^{28} H^{9} (NO^{4}) O^{6}$, que nous ne pouvons que citer.

ACIDE BENZOÏQUE, $C^{14} H^{6} O^{4}$.

Cet acide était connu dès 1608, sous le nom de fleurs de benjoin ; il est tout formé dans plusieurs baumes, comme le benjoin, le baume de Tolu, le castoréum, le sang-dragon, le bois de gaïac, etc., et, selon M. Liebig, dans l'urine putréfiée de l'homme et des animaux.

L'acide benzoïque est solide ; il cristallise en aiguilles ou en lames nacrées, incolores, demi-transparentes ; quand il est parfaitement pur, il est inodore : celui qu'on retire du benjoin a cependant toujours une odeur aromatique plus ou moins sensible, qui est due à la présence d'un peu d'huile essentielle ; il a une saveur acide, qui prend un peu à la gorge ; il fond à + 120°, et se sublime à + 145°, en répandant des vapeurs âcres, qui provoquent la toux : quand il est en quantité un peu considérable, il fond avant d'être entièrement volatilisé, et bout à + 239°.

L'acide benzoïque est à peine soluble dans l'eau à la température ordinaire ; elle n'en prend alors que $\frac{1}{2}$ pour 100 ; à + 100°, 100 parties d'eau en dissolvent 8,33 : la dissolution rougit le tournesol. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Le chlore réagit sur l'acide benzoïque sous l'influence des rayons solaires, et donne un acide chloré, qui se produit surtout en présence de la potasse, acide qu'on nomme *chloronicéique*, dont la formule est $C^{12} H^{5} Cl O^{4}$. En faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique, on obtient un autre acide qu'on nomme *chlorobenzoïque*, dont la formule est $C^{14} H^{5} Cl O^{4}$. Le brome n'agit pas directement sur l'acide benzoïque ; mais si l'on met sa vapeur en contact avec le benzoate d'argent dans un vase fermé, il se produit du bromure d'argent et de l'acide bromobenzoïque, dont la formule est $C^{14} H^{5} Br O^{4}$.

ACIDE NITROBENZOÏQUE, $C^{14} H^{5} (NO^{4}) O^{4}$.

Quand on traite l'acide benzoïque par l'acide nitrique bouillant, il s'y dissout en dégageant des vapeurs nitreuses ; la dissolution est rouge, puis en continuant l'ébullition les vapeurs diminuent peu à peu et la liqueur se décolore ; il s'est formé de l'acide *nitrobenzoïque*,

Digitized by Google

qui cristallise par le refroidissement; il fond dans l'eau à + 100°, en une huile qui reste au fond; il s'y dissout facilement; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il se sublime à + 110°, et fond à + 127°. Les nitrobenzoates sont généralement solubles. Cet acide forme des éthers.

ACIDE BINITROBENZOÏQUE, $C^{14} H^4 (N^4O)^2 O^4$.

Quand on projette successivement de petits fragments d'acide benzoïque fondu dans un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant, l'acide benzoïque se dissout, et il se dégage un peu de gaz, ce qui indique le commencement de la réaction; quand on a ajouté assez d'acide benzoïque, on chauffe légèrement jusqu'à ce que la liqueur se trouble; on y ajoute alors de l'eau, et par le refroidissement l'acide binitrobenzoïque se dépose en flocons jaunâtres, qui blanchissent par le lavage. Cet acide cristallise en prismes; il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther; il forme des sels solubles et des éthers.

ACIDE SULFOBENZOÏQUE.

L'acide benzoïque est dissous par l'acide sulfurique sans altération; l'eau l'en précipite, mais l'acide sulfurique fumant le change en acide *sulfobenzoïque*, $C^{14} H^6 O^4, 2 SO^3$, qui cristallise confusément; il est déliquescent, et forme des sels quelquefois déliquescents, tous plus ou moins solubles.

L'acide benzoïque traité par un mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique ne produit pas d'hydrure de benzoïle : ce caractère sert à le distinguer de l'acide cinnamique.

On retire généralement l'acide benzoïque du benjoin; c'est un suc résineux, extrait par incisions du *styrax benjoin*, espèce de baume qui contient aussi plusieurs espèces de résines, et que M. E. Kopp a trouvé composé de :

Acide benzoïque.	14,5
Résine α, soluble dans l'éther.	48,0
Résine β, soluble seulement dans l'alcool. .	28,0
Résine γ, soluble dans le carbonate de soude.	3,5
Résine brune déposée par l'éther.	0,
Impuretés.	5,5
	99,5

Digitized by Google

On extrait l'acide benzoïque du benjoin par sublimation ou en le combinant avec la chaux. Le procédé par sublimation ne donne pas tout l'acide. Voici comment on opère : On étale le benjoin en poudre grossière sur un vase plat, de fonte ou de tôle A, on tend par-dessus une feuille de papier à filtre qu'on colle sur les bords relevés du vase, puis on pose dessus un cylindre de carton mince B, fermé par le haut et dont on colle de même les bords inférieurs (fig. 574) ; on pose le vase sur une plaque de fonte C recouverte de sable, disposée sur un fourneau contenant quelques charbons allumés ; la plaque sert à répartir plus uniformément la chaleur. Les vapeurs d'acide benzoïque traversent le papier et vont se condenser dans le cylindre ; le papier retient les huiles empyreumatiques qui se produisent et reçoit les aiguilles d'acide benzoïque qui tombent.

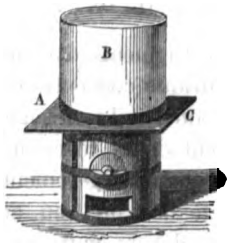


Fig. 574.

Quand on fait bouillir le benjoin réduit en poudre fine avec de la chaux en suspension dans l'eau, on obtient du benzoate de chaux, qui se dissout ; on filtre pour séparer les résines qui se sont combinées avec la chaux, et on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès au benzoate de chaux : l'acide benzoïque, devenu libre, se dépose par le refroidissement ; on le lave par décantation avec de l'eau froide ; puis on le sublime ou on le fait cristalliser de nouveau dans l'eau bouillante pour le purifier. Ce procédé en donne plus que la sublimation.

BENZOATES.

L'acide benzoïque est monobasique. Les benzoates sont généralement solubles ; leur formule pour les sels neutres est MO, $C^{14} H^{5} O^{3}$; mais le benzoate de sesquioxyde de fer basique est tout à fait insoluble : comme celui de protoxyde de manganèse est soluble, on se sert quelquefois du benzoate d'ammoniaque pour séparer ces deux métaux dans les analyses, mais il est nécessaire d'opérer sur des dissolutions neutres

---

ACIDE BENZAMIQUE, $C^{14} H^{7} N O^{4}$.

L'acide benzamique cristallise en mamelons composés d'aiguilles ; il est inodore ; sa saveur est un peu aigre ; il est soluble dans l'eau

Digitized by Google

bouillante, et plus soluble dans l'alcool et l'éther; il est fusible : par une chaleur un peu plus forte il se boursoufle, donne des vapeurs âcres, se décompose en partie, et laisse un résidu charbonneux. Ses dissolutions s'altèrent à la longue au contact de l'air, en produisant une matière brune. Cet acide diffère de l'acide phénylcarbamique ou anthranilique, dont il est un isomère, en ce que chauffé avec de l'hydrate de potasse il ne donne pas d'aniline, si ce n'est en très-faible quantité quand on le chauffe presque au rouge. Le chlore attaque l'acide benzamique, et produit un composé résineux.

L'acide benzamique se combine avec les acides sulfurique et nitrique de la même manière que l'acide carbamique, et produit des composés cristallisables, qui ne sont pas des acides copulés, mais qui se comportent comme des sels dans lesquels l'acide benzamique fonctionne comme base.

L'acide nitrique fumant change l'acide benzamique en acide picrique; quand on fait passer des vapeurs d'acide nitreux dans une solution d'acide benzamique, la liqueur se colore en rouge; il se forme un produit résineux, puis enfin de l'acide nitrophénique, mais pas d'acide salicylique.

On obtient l'acide benzamique en faisant passer du gaz sulfhydrique dans une solution bouillante d'acide nitrobenzoïque saturé d'ammoniaque qu'on fait bouillir : il se dépose du soufre, on décante puis on ajoute à la liqueur de l'alcool saturé d'ammoniaque, et l'on fait bouillir de nouveau ; on recommence ainsi deux ou trois fois, jusqu'à ce qu'enfin il ne se dépose plus de soufre; on filtre, on évapore à consistance de sirop, et l'on sature l'ammoniaque par de l'acide acétique, qui sépare l'acide benzamique en un magma cristallin, qu'on recueille sur un filtre ou dans un entonnoir pour le faire égoutter; puis on le sèche sur une brique poreuse. Pour le purifier on le fait bouillir dans l'eau distillée avec du noir animal, et l'on filtre pour faire cristalliser.

Les benzamates alcalins et alcalinoterreux sont très-solubles, les autres sont généralement insolubles. Quand on traite l'acide benzamique par l'acide nitreux, on obtient un acide azoté, d'une composition différente de celle des acides nitro et binitrobenzoïque ; la réaction se passe entre 2 équivalents d'acide benzamique et 1 d'acide nitreux : 3 des équivalents d'hydrogène sont remplacés par 1 de nitrogène (P. Griess, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 900), et il se forme 3 équivalents d'eau. La formule de ce nouvel acide est $C^{28} H^{11} N^{3} O^{8}$.

Les acides chlorhydrique et iodhydrique concentrés le décomposent, en donnant du chlorhydrate ou de l'iodhydrate d'acide ben-

Digitized by Google

zamique et des acides chlorobenzoïque ou iodobenzoïque, qui ont pour formule $C^{14} H^5 Cl O^4$ et $C^{14} H^5 I O^4$, tous deux cristallisables, solubles dans l'alcool, dans lequel on les fait dissoudre pour les purifier. L'acide nitrique fumant change l'acide iodobenzoïque en acide nitroiodobenzoïque, sans perdre d'iode.

ÉTHER BENZOÏQUE ou BENZOATE D'ÉTHYLE,

$C^4 H^4 O C^{14} H^5 O^3$.

L'éther benzoïque est un liquide oléagineux, incolore; son odeur est aromatique et des plus suaves quand on la sent de loin; elle rappelle un peu celle des fraises; sa densité est de 1,054; il bout à + 209°; il distille sans altération; la densité de sa vapeur est de 4,07. L'éther benzoïque est insoluble dans l'eau froide, mais un peu soluble dans l'eau chaude; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool; il dissout une grande quantité d'acide benzoïque, et se prend en masse à + 21° quand il en est saturé.

Le chlore attaque l'éther benzoïque à + 60°, en donnant de l'acide et de l'éther chlorhydriques, ainsi qu'un liquide oléagineux, que M. Malaguti considère comme une combinaison de chlorure de benzoïle et d'oxyde d'éthyle bichloré.

L'acide nitrique attaque vivement l'éther benzoïque, en régénérant l'acide benzoïque et en produisant une substance solide amorphe jaune.

La potasse en dissolution dans l'eau décompose cet éther en donnant du benzoate de potasse et de l'alcool. La chaux sodée l'absorbe et le brunit; si l'on chauffe il se dégage de l'hydrogène : le résidu contient un mélange de benzoate et d'acétate.

L'ammoniaque en dissolution aqueuse à laquelle on ajoute un peu d'alcool mise en digestion pendant longtemps avec de l'éther benzoïque finit par donner de beaux cristaux de *bensamide;* cette dernière substance se produit très-rapidement si l'on chauffe dans un tube fermé à une température un peu supérieure à + 100° un mélange de cet éther et d'ammoniaque liquide. L'éther benzoïque absorbe une grande quantité de gaz ammoniac, en produisant une matière blanche, mamelonnée, que l'eau décompose en ammoniaque et acide benzoïque et alcool.

Le sodium à + 80° attaque l'éther benzoïque; il brunit, puis se solidifie : il ne se dégage pas de gaz; si l'on traite la matière produite

Digitized by Google

par l'éther, il dissout un liquide huileux, et laisse un mélange d'éthylate et de benzoate de soude. Le liquide huileux traité par une dissolution alcoolique de potasse se décompose, et donne du benzoate et un autre sel potassique, dont l'acide a reçu de MM. Lœwig et Wiedmann le nom de *hypobenzoïleux*. Le perchlorure de phosphore est sans action sur l'éther benzoïque; mais si on le distille sur du chlorure de zinc, il se décompose en donnant de l'éther chlorhydrique et du benzoate de zinc.

On obtient l'éther benzoïque en distillant un mélange de 4 parties d'alcool, 2 d'acide benzoïque cristallisé et 1 d'acide chlorhydrique concentré; on cohobe à plusieurs reprises. On peut ainsi éthérifier la presque totalité de l'acide benzoïque. M. Regnault dispose son appareil de telle manière qu'il est inutile de cohober, et l'acide est complétement éthérifié. Cet appareil (fig. 575) est ainsi disposé : on introduit le mélange dans un matras à fond plat A qu'on place dans un bain-marie B, on adapte au matras un bouchon traversé par un tube C D recourbé et terminé par la boule D. Ce tube en traverse un plus gros, E F, dans lequel passe un courant constant d'eau très-froide par les tubes G et H, afin de condenser toutes les vapeurs, qui au moyen de l'inclinaison du tube C D retombent sans cesse dans le matras.

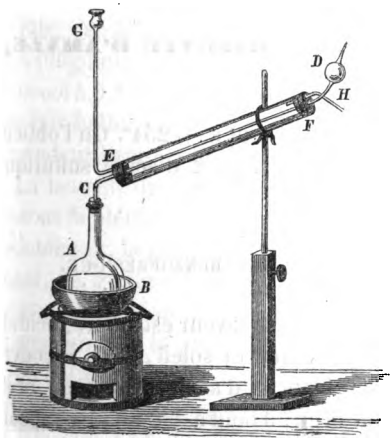


Fig. 575.

Quand l'opération est terminée, on lave l'éther avec de l'eau pour entraîner l'acide chlorhydrique, puis avec une faible dissolution de carbonate de soude pour dissoudre l'acide benzoïque qui aurait échappé à la réaction; on lave de nouveau à l'eau, puis on rectifie sur du massicot.

Quand on soumet le baume de Tolu à la distillation sèche, le produit contient un peu d'éther benzoïque mélangé avec du toluène et de l'acide benzoïque.

Digitized by Google

ÉTHER MÉTHYLBENZOÏQUE, ou BENZOATE DE MÉTHYLE, $C^2 H^3 O, C^{14} H^5 O^3$.

L'éther méthylbenzoïque est un liquide huileux, incolore, d'une odeur aromatique agréable ; sa densité est de 1,1; il bout à + 198°,7; la densité de sa vapeur est de 4,717. Il est à peine soluble dans l'eau; il est soluble dans l'alcool. Le chlore l'attaque : il se fait de l'acide chlorhydrique, de l'éther méthylchlorhydrique, du chlorure de benzoïle, etc.

On l'obtient en distillant un mélange de 2 d'acide benzoïque, 2 d'acide sulfurique et 1 d'esprit de bois. On ajoute de l'eau au produit distillé, pour précipiter l'éther produit, et on le lave.

ÉTHER AMYLBENZOÏQUE, ou BENZOATE D'AMYLE, $C^{10} H^{11} O, C^{14} H^5 O$.

Cet éther est un liquide huileux, qui bout à + 254°. On l'obtient en distillant 1 partie d'alcool amylique avec 2 d'acide sulfurique et du benzoate de potasse.

ACIDE BENZOÏQUE AMORPHE, OU ACIDE BENZOÉRÉSIQUE.

Cet acide est jaune, amorphe, léger; sa saveur est amère, acidule et aromatique; chauffé très-doucement au soleil, il se recouvre d'une efflorescence parfaitement blanche d'acide benzoïque ordinaire; à + 113° il fond et devient brun; il bout à + 256°; les vapeurs qui se condensent sont de l'acide benzoïque hydraté : il reste dans la cornue une masse charbonneuse. Cet acide est soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Ces dissolutions évaporées spontanément le laissent en croûte amorphe et jaune : c'est de l'acide benzoïque si intimement combiné ou uni avec une matière colorante jaune, que les sels la conservent.

On obtient cet acide en traitant le benjoin ou le baume de Tolu par l'acide nitrique bouillant.

Digitized by Google

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE BENZOÏQUE PAR LA DISTILLATION SÈCHE EN PRÉSENCE DES ALCALIS.

BENZINE, ou HYDRURE DE PHÉNYLE, $C^{12}H^{6}$ ou $C^{12}H^{5}H$.

La benzine est un liquide oléagineux, transparent, incolore, d'une odeur suave d'abord, mais fatigante à la longue; sa densité est de 0,85; elle cristallise en lames, sous forme de feuilles de fougère, quand on l'expose à une basse température; ces cristaux fondent à + 5°,5. La benzine bout à + 80°,4 selon M. Kopp, à + 86° selon M. Mitscherlich, et distille sans altération; la densité de sa vapeur est de 2,77. Elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther, l'esprit de bois et l'acétone.

Elle s'enflamme facilement et brûle avec une flamme brillante, très-fuligineuse; mais en y ajoutant le double de son volume d'alcool à 0,85 on obtient un liquide dont la flamme, non fuligineuse, est très-belle. On peut se servir de ce mélange pour des lampes; cependant l'emploi des mélanges de ce genre n'est pas sans danger.

La benzine dissout un peu le soufre, le phosphore et l'iode; elle dissout facilement les graisses, les huiles, la cire, les essences, le caoutchouc, la gutta-percha; elle ne dissout que des traces de résine copal, de gomme laque, de gomme gutte, de résine animé; elle dissout facilement la quinine, et ne dissout pas la cinchonine; elle dissout un peu la morphine et la strychnine.

On obtient la benzine par la distillation sèche d'un grand nombre de substances organiques : il s'en trouve une grande quantité dans le goudron provenant de la distillation de la houille pour la production du gaz d'éclairage; mais le meilleur procédé peut-être pour l'obtenir pure consiste à opérer la distillation sèche de l'acide benzoïque en présence d'un excès de chaux ou de baryte, ou à faire passer sa vapeur sur du fer chauffé au rouge.

Pour obtenir la benzine par l'acide benzoïque on mêle cet acide avec trois fois son poids de chaux, et l'on distille à une douce chaleur; on agite le produit avec un peu de dissolution de potasse, qui enlève l'acide benzoïque qui a passé, on lave la benzine à l'eau, puis on la décante, on la dessèche avec du chlorure de calcium fondu ou en poudre, et on la rectifie en distillant au bain-marie.

La benzine du commerce est fournie par le goudron de houille, qui, comme nous venons de le dire; en produit une très-grande

Digitized by Google

quantité, mais de très-impure, et mêlée avec un grand nombre de carbures d'hydrogène, qui en sont des polymères. Pour l'extraire, on distille partiellement ce goudron, dans des cylindres de fonte; le résidu, connu sous le nom de *brai de houille*, est employé pour agglomérer le poussier de houille et en faire des briquettes. Le produit distillé est agité avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, pour enlever les alcalis, comme l'ammoniaque, l'aniline, etc.; puis afin d'enlever les acides on lave avec une dissolution faible de potasse, on lave ensuite à l'eau : après avoir décanté, on soumet le produit en partie purifié à une distillation fractionnée, en recueillant comme benzine tout ce qui distille entre + 80° et + 85°.

DÉRIVÉS NITRIQUES DE LA BENZINE.

NITROBENZINE, $C^{12} H^{5} (NO^{4})$.

L'acide nitrique exerce sur la benzine une action qui la fait reconnaître immédiatement, par la production de la *nitrobenzine* et de l'*aniline*.

La nitrobenzine est un liquide jaunâtre; son odeur est celle des amandes amères; sa saveur est très-sucrée; sa densité est 1,21; à la température de + 3°, ce liquide devient une masse solide, composée d'aiguilles entrelacées. La nitrobenzine bout à + 213°; la densité de sa vapeur est de 4,14. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

L'hydrogène naissant change la nitrobenzine en aniline : les 4 équivalents d'oxygène forment de l'eau, et 2 équivalents d'hydrogène les remplacent.

Le chlore décompose la nitrobenzine, quand on les fait passer ensemble dans un tube chauffé; il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Les acides nitrique et sulfurique étendus d'eau sont sans action sur la nitrobenzine, et l'on peut même la distiller sur eux, mais les acides nitrique fumant et sulfurique monohydraté l'altèrent : le premier la change en binitrobenzine, le second dégage de l'acide sulfureux en se colorant. Les alcalis en dissolution aqueuse ne l'altèrent pas; mais la dissolution alcoolique de potasse produit par l'ébullition de l'*azoxybenzide* et un acide noir; par la distillation il se forme de l'*azobenzide*, de l'aniline, qui distillent; le résidu contient un

Digitized by Google

peu d'acide oxalique : par le sulfhydrate d'ammoniaque la dissolution alcoolique de ce résidu donne de l'aniline.

On obtient la nitrobenzine en versant peu à peu de la benzine dans de l'acide nitrique fumant et chaud ; quand la liqueur est refroidie la nitrobenzine se sépare sous forme d'huile, qu'on lave à l'eau et au carbonate de soude.

La nitrobenzine est employée dans la parfumerie, sous le nom d'essence de *mirbane*, au lieu d'essence d'amande amère. On l'emploie aussi en teinture.

BINITROBENZINE, $C^{12} H^4 (NO^4)^2$.

La binitrobenzine cristallise en longs prismes éclatants, qui fondent un peu au-dessous de + 100°, en un liquide qui par le refroidissement se prend en une masse cristalline radiée. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. Le sulfhydrate d'ammoniaque la change en *nitraniline*.

On obtient la binitrobenzine en faisant bouillir la nitrobenzine pendant longtemps avec de l'acide nitrique fumant ; l'opération se fait très-rapidement si l'on remplace l'acide nitrique par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique à parties égales : on purifie la binitrobenzine par plusieurs lavages à l'eau.

AZOXYBENZIDE, $C^{24} H^{10} N^2 O^2$.

L'azoxybenzide est un corps solide, qui cristallise en aiguilles prismatiques, très-longues, très-dures, insipides et inodores, fusibles à + 36°, et qui par le refroidissement se prend en une masse cristalline radiée. L'azoxybenzide n'est pas volatile ; à la distillation sèche elle donne de l'aniline et une masse de la consistance de miel, qui contient de l'azobenzide ; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, plus soluble encore dans l'éther.

Le chlore est sans action sur la nitrobenzide ; le brome l'attaque en donnant un composé jaunâtre très-fusible, à peine soluble dans l'alcool, auquel on suppose pour formule $C^{24} H^9 Br N^2 O^2$. L'acide nitrique fumant la dissout à la température ordinaire ; la température s'élève peu à peu, et il se dégage des vapeurs nitreuses : il se

Digitized by Google

forme un dérivé nitré cristallin jaune, un peu soluble à chaud dans l'alcool et l'éther, qui est nommé *azoxybenzide nitré*, et dont la formule est $C^{24} H^{9} (NO^{4}) N^{2} O^{2}$.

Pour obtenir l'azoxybenzide on dissout la nitrobenzine dans 8 fois son volume d'alcool concentré, et on y ajoute de la potasse caustique et sèche en poids égal à celui de la nitrobenzine; la température s'élève au point de faire bouillir la dissolution, qui alors brunit; on agite la liqueur, qu'on fait bouillir pendant quelque temps, puis on la laisse refroidir : on distille jusqu'à ce que le liquide de la cornue se sépare en deux couches. On décante la couche supérieure, qui est brune; on la lave à l'eau : elle se solidifie alors en une masse d'aiguilles, entrelacées, brunes. On fait égoutter les cristaux, on les presse et on les dissout dans l'alcool bouillant; en y faisant passer un courant de chlore on les décolore.

AZOBENZIDE, $C^{24} H^{10} N^{2}$.

L'azobenzide cristallise en belles paillettes rouge jaunâtre, fusibles à + 65°; elle bout à + 193°, et distille sans altération, même sur la chaux sodée. L'azobenzide est très-peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool; les acides sulfurique et nitrique la dissolvent, l'eau la précipite sans altération. L'acide nitrique fumant l'altère en produisant des dérivés nitrés, l'azobenzide nitrée, $C^{24} H^{9}(NO^{4}) N^{2}$, et binitrée, $C^{24} H^{8} (NO^{4})^{2} N^{2}$: toutes deux solides et cristallisables.

On obtient l'azobenzide en distillant un mélange de nitrobenzine avec une dissolution alcoolique de potasse; l'azobenzide passe à la fin sous forme d'un liquide huileux rouge, qui par le refroidissement se prend en gros cristaux, qu'on exprime entre plusieurs doubles de papier, et qu'on dissout ensuite dans l'éther pour les faire cristalliser. On a vu qu'il s'en produit à la distillation sèche de l'azoxybenzide.

BENZIDINE, $C^{24} H^{12} N^{2}$.

La benzidine est une substance alcaline, cristallisant en paillettes blanches, peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Elle est inodore; sa saveur est alca-

Digitized by Google

line, âcre, un peu poivrée; elle fond à + 108°; à une chaleur un peu plus élevée elle se volatilise, en se décomposant en partie; elle forme des sels neutres et acides, cristallisables en général; ces sels sont décomposés par les alcalis, qui la précipitent en blanc.

Le chlore décompose la benzidine; la liqueur prend d'abord une teinte d'un bleu indigo, puis devient d'un brun foncé, et il se dépose une poudre cristalline rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Pour obtenir la benzidine on fait agir des agents réducteurs sur l'azobenzide ou l'azoxybenzide; on dissout l'azobenzide dans l'ammoniaque aqueuse, qui se colore en jaune orangé; on sature ensuite par l'acide sulfhydrique : la liqueur se décolore, puis jaunit, et devient enfin brune; en chauffant il se dépose du soufre : on décante, on fait bouillir, et par le refroidissement la benzidine se dépose en cristaux feuilletés, qu'on purifie en les dissolvant dans l'alcool.

DIPHÉNINE, $C^{24} H^{12} N^4$.

L'azobenzide binitrée donne un autre alcali, qu'on nomme *diphénine*, quand on la traite par l'alcool et le sulfhydrate d'ammoniaque; on fait bouillir pour chasser une partie de l'ammoniaque, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique en excès; après avoir ajouté de l'eau, on filtre la liqueur chaude, et on précipite la diphénine en ajoutant de l'ammoniaque. Cet alcali est en poudre jaune, insoluble dans l'eau froide : on le dissout dans l'éther pour le faire cristalliser; il forme des sels solubles. Le chlorhydrate donne avec le chlorure de platine un précipité d'un beau rouge cramoisi.

AMIDES DU BENZOÏLE, BENZAMIDE, $C^{14} H^7 NO^2$.

Le benzoïle forme plusieurs amides. La benzamide est solide; elle cristallise en tables rhomboïdales, nacrées, transparentes, fusibles à + 115° en un liquide incolore qui par le refroidissement se prend en une masse feuilletée : à une température un peu plus élevée la benzamide se volatilise sans décomposition; ses vapeurs répandent une odeur d'amande amère : elle brûle avec une flamme fuligineuse.

La benzamide est à peine soluble dans l'eau froide; elle l'est davan-

Digitized by Google

tage dans l'eau bouillante et dans l'alcool ; elle est très-soluble dans l'éther bouillant, dans lequel elle cristallise très-bien ; elle est également très-soluble dans l'ammoniaque liquide ; elle se dissout à froid dans la potasse sans décomposition : si l'on fait bouillir, il se dégage de l'ammoniaque ; il reste du benzoate de potasse.

Le brome se combine avec la benzamide sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène ; le produit est le bromure de benzamide, qui cristallise, et dont la formule est $C^{14} H^{7} NO^{2} Br^{2}$.

La benzamide peut se combiner avec l'acide chlorhydrique : elle forme un chlorhydrate qui cristallise en longs prismes transparents, devenant opaques à l'air ; cette combinaison est très-peu stable, car en quelques jours l'acide se dégage entièrement. Si l'on fait bouillir ensemble la benzamide et l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque, et de l'acide benzoïque cristallise par le refroidissement. L'acide sulfurique opère la même décomposition à chaud. L'acide benzoïque anhydre au contact de la benzamide donne de l'acide benzoïque hydraté et du benzonitrile, ou cyanure de phényle, qui ne diffère de la benzamide que par 2 équivalents d'eau.

La benzamide en dissolution aqueuse dissout l'oxyde de mercure, et se prend en cristaux légers, colorés par l'excès d'oxyde de mercure ; pour les purifier on ajoute de l'alcool bouillant ; pour les dissoudre, on filtre, et le composé, qu'on nomme *benzamide mercurique*, cristallise ; il a pour formule $C^{14} H^{6} Hg NO^{2}$, 1 équivalent de mercure en remplaçant 1 d'hydrogène.

On obtient la benzamide de plusieurs manières. Par l'action du gaz ammoniaque sec sur le chlorure de benzoïle : la température s'élève, et le liquide se prend en une masse blanche qui contient la benzamide et du chlorhydrate d'ammoniaque ; on enlève ce sel par un lavage à l'eau froide, puis on dissout la benzamide dans l'eau bouillante pour la faire cristalliser. On peut aussi obtenir la benzamide par un mélange d'éther benzoïque, d'ammoniaque liquide et d'un peu d'alcool, qu'on laisse en digestion : au bout de quelques mois la benzamide se dépose en cristaux. La transformation s'opère rapidement, sans intervention de l'alcool, quand on chauffe dans un tube scellé à la lampe un mélange d'éther benzoïque et d'ammoniaque liquide : il faut opérer à une température un peu supérieure à + 100°. Gerhardt préfère broyer dans un mortier du carbonate d'ammoniaque avec le chlorure de benzoïle ; on chauffe ensuite légèrement, on lave à l'eau froide, puis on dissout la benzamide dans l'alcool ou

Digitized by Google

dans l'eau bouillante, pour la faire cristalliser. On l'obtient encore au moyen de l'acide hippurique et du bioxyde de plomb.

NITROBENZAMIDE, $C^{14} H^{6} (NO^{4}) N O^{2}$.

La nitrobenzamide cristallise en aiguilles ou en lames rhomboïdales, assez volumineuses; elle fond à quelques degrés au-dessus de +100°, en un liquide qui cristallise en masse par le refroidissement; elle est un peu soluble dans l'eau froide, mais plus dans l'eau bouillante, l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. La potasse la décompose en ammoniaque, qui se dégage, et en acide nitrobenzoïque, avec lequel elle se combine.

BENZAMIDE SULFURÉE, $C^{14} H^{7} N S^{2}$.

La benzamide sulfurée cristallise en aiguilles jaunes, qui ont un éclat satiné, solubles dans l'eau bouillante. Le potassium la décompose en donnant du sulfure et du cyanure de potassium; l'oxyde de mercure la décompose aussi; il se forme de l'eau, du sulfure de mercure et du cyanure de phényle, ou benzonitrile.

La formule montre que c'est de la benzamide dont l'oxygène est remplacé par le même nombre d'équivalents de soufre. Pour l'obtenir on fait passer un courant de gaz sulfhydrique à travers une dissolution de benzonitrile dans de l'alcool un peu ammoniacal : la liqueur jaunit; quand la réaction est achevée, ce qui demande plusieurs heures, on concentre en faisant bouillir jusqu'à ce qu'on ait réduit le liquide des trois quarts : le produit cristallise par le refroidissement.

BENZANILIDE, $C^{26} H^{11} NO^{2}$.

La benzanilide cristallise en paillettes brillantes; elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

On obtient ce composé en mêlant du chlorure de benzoïle, ou de l'acide benzoïque anhydre, avec de l'aniline : la réaction est vive et le mélange s'échauffe; par le refroidissement la matière se prend en

Digitized by Google

masse : on traite par l'eau bouillante, pour dissoudre le chlorhydrate d'aniline. Quand on s'est servi du chlorure de benzoïle, on traite le résidu par l'alcool bouillant, pour faire cristalliser. Si l'on se sert d'acide benzoïque anhydre, il faut chauffer le mélange, puis le traiter par l'eau, à laquelle on ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'excès d'aniline qu'on a employé ; puis on fait dissoudre de même le résidu dans l'alcool bouillant, pour le faire cristalliser.

DIBENZANILIDE, $C^{40} H^{15} N O^{4}$.

Ce composé cristallise en fines aiguilles brillantes ou en grains arrondis, formés d'aiguilles semblables ; la dibenzanilide est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, mais très-soluble à chaud.

On obtient la dibenzanilide en chauffant la benzanilide avec du chlorure de benzoïle : il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique ; le liquide se solidifie par le refroidissement. On traite par une dissolution étendue de carbonate de soude, pour extraire l'excès de chlorure de benzoïle ; on dissout ensuite le résidu dans l'alcool bouillant, pour faire cristalliser.

SÉRIE PHÉNIQUE.

Les séries phénique, benzoïque, salicylique, etc., sont intimement liées entre elles, et les divers composés qu'elles produisent dérivent souvent les uns des autres ; ainsi la benzine, que nous avons étudiée dans la série précédente, et qui est le point de départ du groupe phénique de Gerhardt, sous le nom d'hydrure de phénile, s'obtient soit en distillant l'acide benzoïque avec de la chaux en excès, soit en faisant passer la vapeur de cet acide dans un tube de porcelaine contenant du fer qu'on chauffe au rouge ; ce composé, dont nous rappellerons seulement la formule, $C^{12} H^{6}$ ou $C^{12} H^{5} H$, dérive donc dans ce cas de l'acide benzoïque, qui se dédouble en 1 équivalent de benzine et 2 d'acide carbonique, $C^{14} H^{6} O^{4} = C^{12} H^{6} + 2(CO^{2})$. Nous ne nous occuperons que des principaux dérivés de la benzine.

Digitized by Google

ACIDE PHÉNIQUE ou CARBOLIQUE, $C^{12} H^6 O^2$.

L'acide phénique est solide ; il cristallise en aiguilles prismatiques incolores, qui ont une odeur de fumée ; ces cristaux sont déliquescents, et fondent à + 35°. Cet acide bout à + 188° ; il est peu soluble dans l'eau, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool l'éther, ainsi que dans l'acide acétique cristallisable.

L'acide phénique a été trouvé en grande quantité par Runge et Laurent dans l'huile qui provient de la distillation de la houille pour la production du gaz d'éclairage. On en produit par la distillation sèche du benjoin, de la gomme jaune ; c'est à cet acide que le *castoréum* doit son odeur ; on en rencontre dans l'urine de l'homme et dans celle des animaux herbivores, selon Wœhler, etc. ; enfin, la *créosote* qu'on trouve dans le commerce n'est souvent que de l'acide phénique.

On prépare l'acide phénique par plusieurs procédés ; le plus avantageux est le suivant : on distille l'huile brute de la distillation du goudron de houille ; en fractionnant les produits, on recueille à part ce qui passe entre + 150° et 200° ; on y ajoute une dissolution aqueuse saturée de potasse caustique et de l'hydrate de potasse en poudre ; on agite pour mélanger : l'huile se prend alors en une masse cristalline blanche ; on fait égoutter dans un entonnoir, pour séparer le liquide, et l'on dissout dans l'eau la partie solide égouttée. La liqueur se sépare en deux couches, dont l'une, huileuse, plus légère, surnage ; l'autre, qui est aqueuse, est décantée : elle est alcaline ; on la neutralise par l'acide chlorhydrique, qui s'empare de la potasse ; une nouvelle huile se sépare et surnage : c'est l'acide phénique. On le décante et le distille, après l'avoir laissé pendant quelque temps sur du chlorure de calcium en poudre grossière ; si l'on veut avoir des cristaux volumineux, il faut refroidir lentement le produit distillé. On doit conserver cet acide à l'abri de l'air.

Le chlore attaque l'acide phénique, et donne divers composés : 1° L'acide bichlorophénique, $C^{12} H^4 Cl^2 O^2$, qui est huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et donne avec l'ammoniaque un composé cristallin peu stable, qui perd son ammoniaque à l'air ;

2° L'acide trichlorophénique, $C^{12} H^3 Cl^3 O^2$, est solide, cristallisable en prismes rhomboïdaux, d'une odeur pénétrante qui persiste, presque insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à + 44°, et se prend en une masse cristalline par le refroidissement ; il bout à + 250°, et distille sans altération. Lors-

Digitized by Google

qu'on le fait bouillir pendant quelque temps avec l'acide nitrique, il donne une matière rougeâtre cristalline. Quand il est chauffé avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, l'hydrogène en est entièrement éliminé, et il reste une substance de la formule $C^{12} Cl^4 O^4$, qu'on nomme *chloranile*. On obtient l'acide trichlorophénique en faisant réagir pendant quelque temps le chlore sur l'acide bichlorophénique, ou par l'action du chlore sur la benzine, etc. Les sels qu'il forme avec les alcalis sont solubles; les autres sont ou peu solubles ou insolubles;

3° L'acide quintichlorophénique s'obtient par l'action du chlore sur l'acide phénique en dissolution dans l'alcool ou sur une dissolution alcoolique bouillante de chlorisatine. Cet acide est solide; il cristallise dans l'huile de naphte en prismes droits rhomboïdaux; il a l'odeur de l'acide trichlorophénique, mais elle est plus agréable; il est moins fusible et moins volatil; par sublimation, il produit de longues aiguilles. Les sels qu'il forme avec les alcalis sont solubles et cristallisables; les autres sont insolubles ou peu solubles.

ACIDES BROMOPHÉNIQUES.

Le brome produit trois acides, qui sont: 1° l'acide bromophénique, $C^{12} H^5 Br O^2$, huile incolore qu'on obtient en distillant l'acide bromosalicylique avec de la baryte, et qui est insoluble; 2° l'acide bibromophénique, huile cristallisable, qu'on obtient, comme on le fait pour le précédent, en employant l'acide bibromosalicylique; sa formule est $C^{12} H^4 Br^2 O^2$; 3°, enfin, l'acide tribromophénique, ou bromophénisique, qui cristallise en prismes droits, et dont l'odeur est celle de l'acide trichlorophénique; il est fusible, et cristallise par le refroidissement; il distille sans se décomposer. L'acide nitrique le change en acide acide picrique. L'acide tribromophénique forme des sels qui par la chaleur, se décomposent en donnant un bromure et de l'acide tribromophénique, qui distille. Les sels alcalins sont solubles; ils précipitent les sels de cuivre en rouge et ceux d'argent en jaune orangé.

On prépare l'acide tribromophénique en faisant agir le brome sur l'acide phénique; il y a une effervescence, due au dégagement d'acide bromhydrique, qui est accompagnée de chaleur, puis le mélange cristallise. On l'obtient aussi en traitant l'indigo par l'eau et le brome, et en distillant.

Digitized by Google

ACIDES NITROPHÉNIQUES.

L'acide phénique donne plusieurs dérivés nitriques, dont un a de l'importance au point de vue industriel : c'est le seul sur lequel nons donnerons des détails.

ACIDE NITROPHÉNIQUE, $C^{12} H^5 (NO^4)O^2$.

L'acide nitrophénique cristallise ; on l'obtient en faisant agir directement l'acide nitrique sur l'acide phénique, ou en faisant passer un courant de bioxyde de nitrogène dans une dissolution nitrique d'aniline; mais dans ce dernier procédé cet acide est mêlé avec une substance brune amorphe.

L'acide nitrophénique forme des combinaisons chlorées et iodées.

ACIDE BICHLORONITROPHÉNIQUE, $C^{12} H^3 Cl^2 (NO^4) O^2$.

On obtient cet acide en traitant d'abord l'huile de houille par le chlore puis par l'acide nitrique. On ajoute ensuite de l'eau, et l'on sature avec de l'ammoniaque ; par l'ébullition il se dépose une matière brune, qu'on sépare en filtrant, et on ajoute de l'acide nitrique ; l'acide *bichloronitrophénique* cristallise en beaux prismes jaunes, solubles dans l'alcool et l'éther ; on le purifie en le dissolvant dans l'alcool pour le faire cristalliser de nouveau. Quand on le chauffe brusquement dans une cornue, il se décompose assez vivement pour entrer en ignition. Cet acide forme des sels alcalins cristallisables.

ACIDE BIIODONITROPHÉNIQUE, $C^{12} H^3 I^2 (NO^4) O^2$.

Cet acide est à peine connu ; on l'obtient en traitant l'acide nitrosalicylique par l'iode, puis en y ajoutant de la potasse.

ACIDE BINITROPHÉNIQUE, ou NITROPHÉNÉSIQUE, $C^{12} H^4 (NO^4)^2 O^2$.

L'acide binitrophénique cristallise en prismes rhomboïdaux, de couleur ambrée ; il est inodore ; sa saveur, qui ne se manifete qu'après

Digitized by Google

quelques instants, est très-amère; il fond à + 104°; par le refroidissement il se prend en une masse fibrolamelleuse. Quand on le chauffe brusquement, il se décompose en détonant; s'il est en très-petite quantité, on peut le distiller sans qu'il se décompose; il brûle avec une flamme rouge et fuligineuse; il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et l'éther; il jaunit la peau.

Le chlore n'agit pas sur cet acide; le brome donne un dérivé bromé; l'acide chlorhydrique bouillant le dissout sans l'altérer : il cristallise par le refroidissement; l'acide sulfurique agit de même; l'acide sulfurique fumant le dissout à chaud, puis le décompose; l'acide nitrique le change, à chaud, en acide picrique.

On obtient l'acide binitrophénique en traitant par douze fois son poids d'acide nitrique l'huile qui distille, vers 180°, de l'huile brute du goudron de houille. L'action est extrêmement violente : il faut agir dans une capsule relativement très-grande pour que la matière ne déborde pas; il se dégage beaucoup de vapeurs nitreuses; on évite de chauffer à la fin de l'opération en ajoutant une nouvelle quantité d'acide nitrique. Quand la réaction est terminée, on ajoute un peu d'eau sur la matière, qui forme une masse épaisse, d'un brun rougeâtre; on décante cette eau, qui entraîne l'acide nitrique excédant, puis on ajoute de l'ammoniaque étendue d'eau, et l'on fait bouillir; on filtre bouillant sur un grand filtre pour que la filtration soit rapidement terminée; il reste dans la capsule et sur le filtre une matière épaisse, brune, qui peut servir à faire de l'acide picrique. La liqueur filtrée abandonne par le repos une nouvelle quantité de matière brune un peu cristalline; on décante l'eau mère, et l'on y ajoute de l'acide nitrique, qui donne un précipité brun résineux, lequel peut être réuni aux dépôts contenus dans le premier filtre et dans la capsule.

Le dépôt un peu cristallin, abandonné par la dissolution ammoniacale filtrée, est dissous dans l'eau bouillante, pour le faire cristalliser par le refroidissement; le composé prend alors la forme d'aiguilles, qu'on sépare de l'eau mère pour les dissoudre et les faire cristalliser de nouveau, ce qu'on recommence encore deux ou trois fois : c'est alors du binitrophénate d'ammoniaque assez pur pour être redissous dans l'eau bouillante, afin de le décomposer par l'acide nitrique; l'acide nitrophénique libre cristallise par le refroidissement.

Digitized by Google

BINITROPHÉNATES.

Ces sels sont tous jaunes ou d'un jaune orangé ; ils colorent la peau et les tissus en jaune ; ils sont généralement solubles et cristallisables ; la chaleur les décompose facilement, avec une détonation plus ou moins forte dès la température de + 340°. Le binitrophénate de plomb est un de ceux qui détonent avec le plus de force et de facilité.

ACIDE BROMOBINITROPHÉNIQUE, $C^{12} H^3 Br(NO^4)^2 O^2$.

Cet acide cristallise en prismes d'un beau jaune de soufre, transparents, inodores, inaltérables à l'air ; il est très-peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans l'éther. L'acide sulfurique le dissout sans décomposition à une douce chaleur ; à l'ébullition il le décompose.

L'acide bromobinitrophénique fond à + 110°, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline ; quand on le chauffe plus fortement, il distille en se décomposant en partie, et laisse une masse charbonneuse. On obtient cet acide en versant du brome sur l'acide binitrophénique et chauffant ; la matière se prend en une masse cristalline, qu'on lave à froid avec un peu d'alcool et l'on dissout ensuite dans l'éther pour faire cristalliser.

Les sels que forme cet acide sont tous plus ou moins solubles ; il n'y en a pas qui soient complétement insolubles ; ils sont souvent cristallisables, très-beaux, de couleur jaune, orange ou rouge : il détonent par la chaleur.

ACIDE PICRIQUE, ou **CARBAZOTIQUE**, ou **TRINITROPHÉNIQUE**, $C^{12} H^3 (NO^4)^4 O^2$.

L'acide picrique est beaucoup plus important que les acides précédents, par l'application qu'on en fait dans la teinture ; il cristallise en lames et en prismes hexaèdres droits très-nets, de 1 à 2 centimètres de long, qui sont d'un jaune clair, très-brillants ; cet acide est très-amer. Il est soluble dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid : la dissolution est d'un jaune beaucoup plus foncé que les cristaux ;

Digitized by Google

il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique et dans l'acide nitrique.

L'acide picrique fond à une chaleur peu élevée, en un liquide huileux, jaune, qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement ; à une température plus élevée et au contact de l'air, il donne des vapeurs âcres, amères, qui se condensent si on les reçoit sur un corps froid. Quand on chauffe brusquement, il y a explosion.

Le brome est sans action sur l'acide picrique; le chlore qu'on fait passer dans une dissolution d'acide picrique produit de la *chloropicrine* et du *chloranile ;* l'eau régale ou un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse donnent les mêmes produits : en distillant cet acide avec de l'hypochlorite de chaux on obtient une grande quantité de chloropicrine.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide picrique avec une dissolution concentrée de potasse caustique, il se décompose, il brunit, et dégage de l'ammoniaque; si on traite la liqueur par l'alcool, on obtient un sel jaune, qui cristallise en aiguilles.

On obtient l'acide picrique en faisant agir l'acide nitrique en excès sur l'acide phénique ou sur ses dérivés nitriques et bromo-nitriques, ainsi que sur la salicine , la coumarine , la phlorizine , l'indigo , l'aloès, etc.

Pour la fabrication industrielle de l'acide picrique, on prend l'huile de goudron de houille, qui contient toujours une quantité plus ou moins considérable d'acide phénique ; on forme du binitrophénate d'ammoniaque, dont on prend les eaux mères, qu'on traite par l'acide nitrique ; on fait bouillir pendant quelque temps : par le refroidissement l'acide picrique cristallisé ; on le purifie en décantant l'eau mère et lavant avec de l'eau froide, puis on le sature avec de l'ammoniaque ou de la potasse, et l'on fait cristalliser le sel à plusieurs reprises dans l'alcool; on le décompose ensuite par l'acide nitrique.

Dans les laboratoires on peut utiliser la résine qui reste après l'extraction de l'acide du benjoin par sublimation, en la traitant par l'acide nitrique.

PICRATES.

Les picrates sont tous plus ou moins solubles dans l'eau, cristallisables ; par une exception singulière, le picrate de potasse est très-peu soluble dans l'eau froide : c'est pourquoi l'acide picrique sert

Digitized by Google

à reconnaître la présence de la potasse ; ces sels sont presque tous colorés en jaune quand la base n'est pas colorée : cependant le picrate de plomb est brun ainsi que celui de manganèse.

ACIDE PICRANISIQUE, $C^{12} H^3 (NO^4)^2 O^2$.

Cet acide est un isomère de l'acide picrique, auquel il ressemble par sa couleur jaune, et, comme lui, il est peu soluble dans l'eau froide, mais il est très-soluble dans l'eau bouillante, et il cristallise par le refroidissement en aiguilles très-brillantes, qui selon M. Cahours n'ont pas la même forme que celles de l'acide picrique. Les sels de cet acide sont solubles et cristallisables ; ils sont d'un jaune orangé. On l'obtient en faisant bouillir l'éther méthylphénique trinitré avec une dissolution de potasse caustique ; puis on y ajoute assez d'eau pour que le picranisate qui s'est formé puisse se dissoudre ; par le refroidissement il cristallise presque entièrement, étant très-peu soluble dans l'eau froide ; on purifie ce sel par cristallisation, puis on décompose la dissolution bouillante par l'acide nitrique étendu d'eau : l'acide picranisique cristallise par le refroidissement.

ACIDE NITROPHÉNAMIQUE, $C^{24} H^{12} (NO^4)^2 2 (NO^2)$.

Les acides binitrophénique et picrique sont réduits par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque ; l'acide binitrophénique en combinaison avec l'ammoniaque traité par le sulfhydrate d'ammoniaque à chaud donne lieu à une réaction très-vive, pendant laquelle le mélange noircit ; on laisse refroidir, et il se dépose de gros cristaux prismatiques à six pans, d'un brun noir ; on décante l'eau mère, on redissout les cristaux, et l'on ajoute de l'acide acétique pour décomposer le sulfhydrate d'ammoniaque qui y est encore ; on fait bouillir, on filtre bouillant, et on laisse cristalliser.

L'acide nitrophénamique forme des sels solubles cristallisables, jaunes, rouges ou rouge brunâtre.

Digitized by Google

ACIDE PICRAMIQUE, $C^{12} H^4 (NO^4)^2 \cdot 2 NO^2$.

L'acide picramique cristallise en tables ou en aiguilles, rouges, fusibles à + 165°, en un liquide qui cristallise par le refroidissement; chauffé plus fortement, il se décompose en dégageant beaucoup de vapeurs épaisses, et laisse une masse charbonneuse. Cet acide est à peine soluble dans l'eau bouillante, mais il est très-soluble dans l'alcool et l'éther : il est soluble à froid, sans altération, dans les acides sulfurique et chlorhydrique, et les colore en rouge : à chaud l'acide sulfurique concentré le charbonne, et l'acide nitrique le décompose en reproduisant de l'acide picrique. On reconnaît facilement cet acide à la coloration d'un rouge excessivement intense que prend sa dissolution alcoolique quand on y ajoute une goutte d'ammoniaque.

On obtient cet acide en faisant une dissolution alcoolique saturée à froid d'acide picrique; on sature ensuite l'acide avec l'ammoniaque, puis on fait passer un courant de gaz sulfhydrique jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus : la dissolution devient d'un rouge foncé, et laisse déposer une grande quantité de cristaux, de la même couleur; on décante le liquide, on distille l'alcool au bain-marie : il se dépose du soufre et une autre quantité de cristaux, qu'on réunit aux premiers; on les dissout dans l'eau, on filtre, et l'on décompose le sel par l'acide acétique pour précipiter l'acide picramique.

L'acide picramique forme des sels souvent solubles, cristallisables, rouges, ou jaunes ou orangés.

ACIDE OXYPHÉNIQUE, $C^{12} H^6 O^4$.

On nomme aussi cet acide *pyromorintannique*. La distillation sèche des tannins du cachou et du bois jaune laisse un charbon abondant; il distille un liquide, et en même temps il se dégage de l'acide carbonique : le liquide est incolore; il se solidifie en une masse cristalline d'acide oxyphénique, qu'on exprime entre plusieurs doubles de papier à filtre, et qu'on purifie par sublimation; cet acide est très-soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther; il cristallise en prismes fusibles à + 115° et entre en ébullition à + 245°; ses vapeurs se condensent en un liquide

Digitized by Google

qui cristallise en beaux prismes. Il réduit les sels d'argent, d'or, de platine. L'acide nitrique le change en acide oxalique.

Le chlore en agissant sur le benzoate de potasse produit un acide *chloronicéique*, $C^{12} H^5 Cl O^4$, qui ne diffère de l'acide oxyphénique que par la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'hydrogène; cet acide, qui cristallise confusément en très-petits prismes, a une odeur pénétrante; il fond dans l'eau bouillante sans s'y dissoudre; il est soluble dans l'alcool et l'éther.

On prépare l'acide chloronicéique en ajoutant 6 parties d'acide benzoïque à la dissolution chaude de 20 parties de potasse caustique dans 35 d'eau; quand l'acide est entièrement dissous et la dissolution refroidie, on y fait passer un courant de gaz chlore; le tube qui amène le gaz est terminé par un tube d'un diamètre assez considérable et coupé en biseau (*fig.* 576) : un tube d'un petit diamètre serait promptement bouché par les cristaux qui se forment dans la liqueur. Les sels alcalins produits par cet acide sont cristallisables; les autres sont peu solubles ou insolubles.

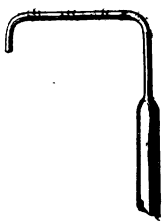


Fig. 576.

L'acide chloronicéique traité par l'acide nitrique fumant donne un acide nitrochloronicéique, $C^{12} H^4 (NO^4) ClO^4$, cristallisable en grandes lames micacées. Cet acide distillé avec un excès de chaux donne d'abord un liquide qu'on nomme *nicène monochloré*, puis, après un temps d'arrêt, un corps solide, auquel on a donné le nom de *paranicène*; ce dernier cristallise en lames d'un jaune citron, solubles dans l'alcool et l'éther; leur densité est de 1,24. Le paranicène bout à + 365°; sa formule est $C^{20} H^{12}$; en le traitant par l'acide nitrique fumant, il se dissout : il y a une vive réaction, puis il se dépose des aiguilles qui ont pour formule $C^{20} H^{11} (NO^4)$.

Le produit liquide, formé le premier, est d'une couleur ambrée; sa densité est de 1,141; il bout à + 294°; sa formule est $C^{20} H^{10} Cl^2$.

Ces deux composés, traités par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent la *chloronicine*, qui est en flocons bruns, ayant pour formule $C^{20} H^{12} Cl^2 N^2$, et la *paranicine*, qui est en flocons incolores, et dont la formule est $C^{20} H^{12} N$. Ce sont des bases qui se combinent avec les acides et avec le chlorure de platine.

Digitized by Google

ÉTHERS PHÉNIQUES.

ÉTHER PHÉNIQUE, C^4H^5O, $C^{12}H^5O$.

Cet éther est un liquide incolore, plus léger que l'eau; son odeur est aromatique; il bout à +172°; il est soluble dans l'alcool et l'éther. La potasse caustique est sans action sur ce composé; le chlore, le brome l'attaquent, et donnent des composés cristallisables: l'acide sulfurique produit avec lui un acide copulé; l'acide nitrique fumant l'attaque, et donne un produit binitré, que le sulfhydrate d'ammoniaque change en *éthylnitrophénidine*.

On obtient cet éther en distillant la combinaison de l'éther salicylique avec la baryte préalablement desséchée. On rectifie le liquide en le distillant sur du chlorure de calcium, après avoir laissé en digestion.

ÉTHER MÉTHYLPHÉNIQUE, C^7H^3O, $C^{12}H^5O$.

L'éther méthylphénique, ou phénate de méthyle, est un liquide incolore très-mobile, d'une odeur aromatique; sa densité est de 0,99; il bout à +152°, et distille sans altération; il est insoluble dans l'eau. Le chlore et le brome l'attaquent, et donnent des produits par substitution; l'acide nitrique fumant donne des produits nitré, binitré, et trinitré.

On obtient l'éther méthylphénique en distillant l'acide anisique avec de la baryte en excès; on lave avec de l'eau alcaline le liquide huileux qui a distillé, et on rectifie en distillant sur du chlorure de calcium.

Quand on traite l'éther méthylphénique binitré par le sulfhydrate d'ammoniaque, la réaction donne la *méthylnitrophénidine;* le même réactif en agissant sur cet éther trinitré donne la *méthylbinitrophénidine.*

On connaît un isomère de l'éther méthylphénique trinitré; on le nomme acide *chrysanisique :* il cristallise en paillettes ou en lames rhomboïdales, d'un jaune d'or. Cet acide est un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. On l'obtient en faisant bouillir pendant près d'une heure l'acide nitranisique sec avec trois fois son poids d'acide nitrique fu-

Digitized by Google

mant ; on traite le liquide épais qui résulte de la réaction par 15 fois son volume d'eau ; il s'en sépare une huile qui se solidifie : c'est un mélange d'éther méthylnitré et d'acide chrysanisique. On enlève la matière solidifiée ; on la réduit en poudre pour la laver complétement avec de l'eau contenant le tiers de son volume d'ammoniaque ; on évapore ces eaux de lavage, qui laissent cristalliser le chrysanisate d'ammoniaque ; on décante l'eau mère, puis on redissout les cristaux, dont on sépare l'acide chrysanisique en saturant l'ammoniaque par l'acide nitrique faible ; on lave l'acide à l'eau froide, et on le redissout dans l'alcool bouillant pour le faire cristalliser. Cet acide forme des sels colorés en brun, en jaune ou en jaune verdâtre : il donne un éther éthylique.

ÉTHER AMYLPHÉNIQUE, $C^{10}H^{11}O$, $C^{12}H^{5}O$.

Cet éther est un liquide huileux, incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur aromatique. Il bout à $+225^{0}$. L'acide nitrique fumant le change en *nitrophénamylidine*, base qui donne des sels cristallisables.

Pour préparer cet éther, on fait réagir l'éther amyliohydrique sur le phénate de potasse dans un tube fermé à la lampe et qu'on chauffe à $+120^{0}$.

COMBINAISONS DE LA BENZINE AVEC LES ACIDES.

La benzine forme avec les acides sulfureux et sulfurique des combinaisons qu'on nomme acides phénylsulfureux et phénylsulfurique, qui sont susceptibles de produire des sels solubles et cristallisables.

ACIDE PHÉNYLSULFUREUX, $C^{12}H^{6}S^{2}O^{6}$.

On nomme aussi cet acide, acide *sulfobenzidique*. L'acide nitrique le change en acide nitrophénylsulfureux ; il cristallise, et la chaleur le décompose. On le prépare en traitant la benzine par l'acide sulfurique fumant, qui la dissout ; on ajoute ensuite de l'eau, qui précipite de la *sulfobenzide*, composé insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et y cristallisant, qui a pour formule $C^{24}H^{10}S^{2}O^{4}$. On filtre pour séparer ce corps, et on sature la liqueur avec du carbonate de baryte ; on traite le sel barytique filtré par le sulfate de cuivre en quantité exactement suffisante pour précipiter toute la baryte ; on fait cris-

Digitized by Google

talliser le phénylsulfite de cuivre, et l'on précipite le cuivre par l'acide sulfhydrique.

Les phénylsulfites sont solubles, cristallisables. Quand on distille un phénylsulfite alcalin, comme celui de soude, avec de l'oxychlorure de phosphore, on obtient une huile incolore, d'une odeur d'amande amère, très-réfringente, dont la densité est de 1,378, qui bout à + 354° et est insoluble dans l'eau. Ce composé est le chlorure phénylsulfureux, dont la formule est $C^{12} H^5 S^2 O^4 Cl$. En traitant ce composé par l'ammoniaque, on obtient des paillettes nacrées insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'ammoniaque bouillante : on nomme ce composé *sulfophénylamide*. Sa formule est $C^{12} H^7 N S^2 O^4$; il forme un grand nombre de combinaisons, avec l'hydrogène, les métaux et un certain nombre de composés organiques.

ACIDE PHÉNYLSULFURIQUE, $C^{12} H^6 S^2 O^6$.

L'acide phénylsulfurique ne se solidifie pas : on l'obtient seulement à l'état de consistance sirupeuse. On le prépare en traitant l'acide phénique par l'acide sulfurique concentré ; pendant le mélange la température s'élève un peu ; on laisse agir pendant vingt-quatre heures et on ajoute de l'eau, qui ne produit pas de précipité ; on sature la liqueur avec du carbonate de baryte en faisant bouillir, puis on filtre et on fait cristalliser en concentrant la liqueur. On sépare les cristaux, on les dissout de nouveau ; on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique ; on filtre et l'on concentre. L'acide phénylsulfurique forme des sels cristallisables.

PHÉNYLAMINE ou ANILINE, $C^{12} H^7 N$.

L'aniline est un alcaloïde : c'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, d'une saveur âcre et brûlante, réfractant fortement la lumière ; elle est sans action sur la lumière polarisée ; sa densité est de 1,03 ; elle bout de + 182° à + 200° ; la densité de sa vapeur est de 3,219. Peu soluble dans l'eau, l'aniline est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; elle ne ramène pas au bleu le tournesol rougi, mais elle verdit le sirop de dahlia, et se colore en jaune au contact de l'air. Sa dissolution est colorée en bleu violacé par les hypochlorites alcalins, cette couleur passe promptement

Digitized by Google

au rouge sale. L'aniline précipite les sels de la plupart des métaux, mais cependant elle ne précipite pas les nitrates de mercure et d'argent. Elle coagule l'albumine.

L'aniline se dissout dans les acides, et produit ainsi des sels qui sont presque tous solubles dans l'eau ou l'alcool et peuvent cristalliser. Cependant quand on verse un peu d'acide nitrique fumant sur l'aniline, elle se colore en bleu foncé ; si l'on chauffe un peu, la liqueur devient jaune : la réaction est très-vive, et par le refroidissement il se dépose des cristaux d'acide picrique.

Quand on traite une dissolution de chlorhydrate d'aniline par le chlore, il se forme une matière résinoïde brune, et le liquide devient violet ; si l'on distille, on recueille de la *trichloraniline ;* l'aniline donne avec le brome de la *tribromaniline* ; on produit avec l'iode un mélange d'iodhydrate d'aniline et d'iodhydrate d'*iodaniline*. Le cyanogène se combine avec l'aniline en produisant de la *cyanilide*.

Les dérivés chlorés, bromés et iodés de l'aniline sont des bases qui se combinent avec les acides, et donnent des sels souvent cristallisables.

On peut retirer l'aniline de l'huile de goudron de houille ; pour cela on l'agite avec de l'acide chlorhydrique pendant quelque temps ; on décante la liqueur aqueuse, qui contient du chlorhydrate d'aniline ; on évapore jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs piquantes, produites par un commencement de décomposition ; on jette sur un filtre mouillé, pour séparer l'huile qui peut s'y trouver encore, et l'on décompose la dissolution par un lait de chaux. On sépare ainsi un huile brune, qui est un mélange d'aniline et de quinoléine ; on rectifie par distillation, et l'on traite le produit distillé par l'acide chlorhydrique ; on en sépare de nouveau l'aniline par la potasse.

On obtient facilement l'aniline en dissolvant l'indigo dans une solution de potasse caustique concentrée. On dessèche, puis on distille ; la matière se boursoufle, l'aniline distille avec une eau ammoniacale ; l'on rectifie le produit, qui est brun.

L'aniline est employée maintenant en très-grande quantité pour obtenir certaines couleurs, comme le rose, le violet. Ainsi la *suchsine* peut être obtenue facilement en traitant l'aniline par le nitrate de mercure.

AMIDES DE L'ANILINE OU ANILIDES.

Les amides que forme l'aniline ont été nommés *anilides;* ils correspondent à des sels neutres ou à des sels acides ; les premiers se dis-

Digitized by Google

tinguent en *anilides*, constitués par 1 équivalent d'aniline + 1 d'acide monobasique — 2 d'eau, et en *dianilides*, formés par 2 équivalents d'aniline + 1 d'acide monobasique — 4 d'eau. Les seconds forment aussi deux séries distinctes, les *acides anilidés*, qui sont composés de 1 équivalent d'aniline + de 1 d'acide bibasique — 2 d'eau, et les *aniles*, composés de 1 équivalent d'aniline + 1 d'acide bibasique — 4 d'eau. Nous renvoyons au traité de Gerhardt pour ces composés, intéressants sous le rapport des nouvelles idées concernant la constitution réelle des composés organiques.

PICOLINE.

La picoline est un isomère de l'aniline, et se trouve dans l'huile de quelques goudrons de houille ; c'est une huile incolore, très-mobile, d'une odeur vive, qui ne ressemble pas à celle de l'aniline ; elle ne se colore pas à l'air, comme cette dernière substance. Sa densité est de 0,955 ; elle bout à + 133° ; elle est soluble en toutes proportions dans l'eau ; elle ramène au bleu le tournesol rougi. Si l'on en approche une baguette de verre humectée d'acide chlorhydrique, elle produit des vapeurs blanches ; elle n'est pas colorée en violet par une dissolution de chlorure de chaux ; elle ne coagule pas l'albumine. Tous ces caractères la distinguent parfaitement de l'aniline. L'acide nitrique ne transforme pas la picoline en acide picrique ; le chlore agit sur elle comme sur l'aniline.

Cette substance accompagne souvent l'aniline, et se sépare en même temps qu'elle dans le traitement que nous avons indiqué ; mais comme la picoline est plus volatile, au moyen de distillations fractionnées on sépare ces deux bases.

NITRANILINE, $C^{12} H^{6} (NO^{4}) N$.

L'aniline ne produit pas directement ce dérivé ni le suivant, qui est la *dinitraline*. La nitraniline est un alcaloïde cristallisable en aiguilles jaunes ; quand on la chauffe légèrement, elle a une odeur aromatique ; sa saveur d'abord sucrée est ensuite brûlante ; elle fond à + 110°, en une huile jaunâtre, qui bout à + 285° et donne des vapeurs jaunes ; elle se sublime même au bain-marie : les vapeurs ainsi formées produisent en se condensant des cristaux lamelleux : sa vapeur brûle avec une flamme brillante, mais fuligineuse. La ni-

Digitized by Google

traniline tache la peau comme l'acide picrique, et le bois de pin en jaune comme l'aniline.

La nitraniline est à peine soluble dans l'eau froide; elle est soluble dans l'alcool et l'éther.

On obtient la nitraniline en saturant d'ammoniaque une dissolution alcoolique de binitrobenzine; on y fait ensuite passer un courant de gaz sulfhydrique jusqu'à saturation, ce qu'on reconnaît à ce qu'il ne se dépose presque plus de soufre. On y ajoute un peu d'acide chlorhydrique, qui fait déposer encore une petite quantité de soufre pendant qu'on évapore la liqueur; on filtre bouillant, puis on ajoute de la potasse caustique, qui fait précipiter la nitraniline sous forme d'une matière brune, d'apparence résineuse. On décante la liqueur qui surnage, et on dissout le dépôt dans l'eau bouillante, qui laisse déposer la nitraniline en aiguilles jaunes en se refroidissant.

La nitraniline forme des sels solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils sont cristallisables : avec l'acide oxalique elle donne un bioxalate; avec le chlorure de platine en dissolution alcoolique elle forme un précipité jaune, cristallin, très-soluble dans l'eau et l'alcool, mais insoluble dans l'éther.

DINITRANILINE, $C^{12}\ H^{5}\ (NO^{4})^{2}\ N$.

La dinitraniline cristallise en tables, d'un jaune verdâtre, inodores, qui sont brillantes, peu solubles à froid dans l'eau, assez solubles à l'ébullition, solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à + 185°, en donnant des vapeurs jaunes qui en se condensant produisent un sublimé jaune : la masse fondue est cristalline et devient d'un jaune foncé; en se solidifiant par le refroidissement; par une chaleur brusque la dinitraniline détone; elle ne se combine pas avec les acides. On l'obtient en traitant le citracondinitranile par une dissolution faible et bouillante de carbonate de soude.

L'*apophénylamine* et la *nitroazophénylamine* sont des bases jaunes et rouges cristallines, que nous ne pouvons que nommer, ainsi que la *cyanilide*, la *cyananilide* et la *mélanilide*, qui sont cristallisables et produisent des sels cristallisables.

ACIDE SULFANILIQUE.

L'acide sulfanilique cristallise en lames rhomboïdales brillantes; il est peu soluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'alcool. A

Digitized by Google

la distillation sèche il se décompose, en donnant un résidu charbonneux, de l'acide sulfureux et un liquide oléagineux, que l'eau change en sulfite d'aniline.

La dissolution de chlore colore l'acide sulfanilique en cramoisi, qui passe peu à peu au rouge brun, ce qui est également produit par l'acide chromique. L'acide nitrique concentré l'attaque à chaud; la liqueur devient d'un rouge foncé, et abandonne par le repos une masse résineuse amorphe. Cet acide produit des sels cristallisables.

On obtient l'acide sulfanilique en chauffant l'aniline avec un léger excès d'acide sulfurique; on évapore à siccité dans une capsule en agitant sans cesse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'aniline.

DÉRIVÉS ÉTHYLIQUES, MÉTHYLIQUES, ETC., DE L'ANILINE.

Lorsqu'on traite l'aniline par les divers éthers iodhydriques on obtient des composés qu'on nomme *éthylaniline*, *méthylaniline*, *amylaniline*, etc. Ce sont en général des liquides oléagineux, odorants, colorés, souvent altérables par le contact de l'air et de la lumière, et susceptibles de former des sels, dont quelques-uns sont cristallisables.

SÉRIE SALICYLIQUE.

La série salicylique dérive de deux substances qu'on retire des végétaux. L'essence qu'on extrait de la reine des prés (*spiræa ulmaria*) est la *salicine*, matière cristallisable, qui existe dans l'écorce de certains saules, et principalement dans celles du *salix helix*, et de quelques peupliers.

Toutes les combinaisons qu'on obtient dans cette série dérivent d'un radical auquel on donne le nom de *salicyle*, dont la formule est $C^{14} H^{5} O^{4}$.

SALICINE, $C^{26}H^{18} O^{14}$.

La salicine a été découverte par M. Leroux, pharmacien à Vitry-le-Français; c'est une substance qui cristallise en paillettes blanches, est inodore, a une saveur un peu amère, et qui par la distillation sèche donne de l'hydrure de salicyle; si elle est mêlée avec de

Digitized by Google

la chaux vive en poudre, elle donne de l'acide phénique et de l'hydrure de salicyle. La salicine est soluble dans l'eau, un peu moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther et les huiles essentielles ; ses dissolutions, qui sont sans action sur les réactifs colorés, devient le plan de polarisation à gauche, et ne sont précipitées ni par les acétates neutre et basique de plomb, ni par l'infusion de noix de galle, ni par la gélatine.

Le chlore gazeux donne avec la salicine plusieurs dérivés chlorés, dans lesquels 1, 2, ou 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par le même nombre d'équivalents de chlore, et qu'on nomme *chlorosalicine*, $C^{26}H^{17}ClO^{14}$; *bichlorosalicine*, $C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14}$, enfin *perchlorosalicine*, $C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14}$. Ces trois combinaisons sont cristallisables ; la première contient 4 équivalents d'eau, les autres n'en contiennent que 2 équivalents.

L'acide nitrique réagit de deux manières sur la salicine. S'il est très-étendu d'eau, il convertit la salicine à froid en eau et en hélicine, en y fixant 2 équivalents d'oxygène : $C^{26}H^{18}O^{14} + O^{2} = C^{26}H^{16}O^{14} + 2HO$. Si l'on fait bouillir la salicine avec de l'acide nitrique étendu de 10 fois son volume d'eau, il se dégage des vapeurs rouges ayant l'odeur d'hydrure de salicyle, la liqueur devient jaune, et par le refroidissement il se dépose de l'hydrure de salicyle ; en continuant l'ébullition on finit par changer la salicine en acide picrique.

L'acide sulfurique concentré colore la salicine en rouge de sang : il se produit un acide copulé ; mais si l'on chauffe, il se forme une matière résineuse rouge. On se sert de la propriété colorante de l'acide sulfurique pour reconnaître la présence de la salicine dans les écorces de saule et de peuplier.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus d'eau dédoublent la salicine, par une ébullition un peu prolongée, en glucose et en une substance cristallisable en tables nacrées qu'on nomme *saligénine*, en y fixant 2 équivalents d'eau :

$$C^{26}H^{18}O^{14} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Par les dissolutions alcalines bouillantes la salicine se dissout sans s'altérer, mais par sa fusion avec les hydrates alcalins elle donne un mélange de salicylate et d'oxalate alcalins. Le bioxyde de plomb la change à chaud en acide formique, de même que le mélange à chaud de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, qui dégage en même temps beaucoup d'acide carbonique : un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique produit des acides car-

Digitized by Google

bonique et formique avec de l'hydrure de salicyle. La salicine est transformée en saligénine par la synaptase.

Le procédé le plus court pour obtenir la salicine consiste à épuiser par l'eau bouillante l'écorce de saule séchée et concassée; on concentre les liqueurs à consistance de sirop clair, puis on met en digestion pendant vingt-quatre heures avec du massicot en poudre fine; on filtre puis on évapore à consistance de sirop : après quelques jours de repos, la salicine est cristallisée; on décante l'eau mère, et on purifie le produit par plusieurs cristallisations.

HYDRURE DE SALICYLE, $C^{14}H^{6}O^{4}$.

On nomme aussi cette substance *acide salicileux*, acide *spiroïleux :* on trouve l'hydrure de salicyle dans l'essence d'ulmaire, ou reine des prés, dans laquelle il a été découvert par M. Pagenstecher : cette essence s'obtient en distillant les fleurs de reine des prés avec de l'eau; mais l'hydrure de salicyle y est mêlé avec un isomère de l'essence de térébenthine et une substance cristallisable analogue au camphre. M. Piria est parvenu, en 1838, à l'obtenir artificiellement en distillant la salicine.

L'hydrure de salicyle est un liquide oléagineux, rouge; son odeur est aromatique, et tient un peu de celle des amandes amères; sa saveur est âcre et brûlante; sa densité est de 1,173 à + 13°,5; il bout à + 196,5; la densité de sa vapeur est de 4,276; il se solidifie à — 20°. Il brûle avec une flamme fuligineuse.

L'hydrure de salicyle est peu soluble dans l'eau; sa dissolution aqueuse colore les sels de sesquioxyde de fer en violet. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions; ses dissolutions sont sans action sur le tournesol et sur la lumière polarisée. Quoiqu'il n'ait pas d'action sur les réactifs colorés, il décompose les carbonates alcalins et forme des combinaisons qu'on nomme salicylures. Les salicylures ont pour formule $MO, C^{14}H^{5}O^{3}$; ces combinaisons neutres sont souvent cristallisables; beaucoup d'entre elles sont solubles; les salicylures alcalins en dissolutions concentrées donnent des précipités jaunes avec les sels de baryte, de strontiane, de chaux, de manganèse, de plomb, de mercure, d'argent. Le salicylure de cuivre s'obtient en traitant une solution d'acétate de cuivre par une dissolution d'hydrure de salicyle dans 60 parties d'alcool.

Le salicylure de cuivre, qui se dépose en aiguilles vertes miroitantes, se décompose à + 220°, en donnant de l'acide carbonique,

Digitized by Google

de l'hydrure de salicyle, et du *salicylure de benzoïle* ou *parasalicyle*, dont la formule est $C^{28} H^{10} O^{6}$, qui cristallise en prismes dans la dissolution alcoolique; ces cristaux fondent à + 127° en un liquide jaune, qui en se refroidissant se prend en une masse cristalline; chauffé à + 180°, il se sublime sans altération, en aiguilles incolores. Quand on expose les salicylures à l'action de l'acide sulfureux, on obtient des combinaisons salines, qu'on nomme sulfites de salicyle, potassium, sodium, etc.

Lorsqu'on veut extraire l'hydrure de salicyle de l'essence de reine des prés, on la traite par une dissolution de potasse, qui dissout seulement l'hydrure de salicyle ; on sépare le liquide aqueux par décantation, puis on sature la potasse au moyen d'un acide : l'hydrure de salicyle se dépose.

Il est plus avantageux de traiter la salicine par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique; M. Ettling (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXXV, p. 241) indique les proportions suivantes : 3 p. de salicine, 3 de bichromate de potasse, 4 $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique concentré et 36 d'eau; on mêle intimement la salicine avec le bichromate, on introduit dans une cornue, et l'on verse dessus les deux tiers de l'eau; on agite le mélange, puis on verse dessus l'acide sulfurique, auquel on a préalablement ajouté le reste de l'eau, et l'on agite de nouveau. Une faible réaction se produit lentement, en donnant un dégagement de gaz peu abondant; la liqueur se colore en vert et s'échauffe un peu. Quand il ne se dégage plus de gaz on chauffe doucement : l'hydrure de salicyle distille alors, et se condense dans le récipient avec de l'acide formique; il se dégage en même temps de l'acide carbonique. On arrête la distillation quand l'eau qui distille cesse d'être laiteuse. On peut remplacer économiquement selon M. Woehler la salicine par l'extrait aqueux d'écorce de saule.

La liqueur aqueuse qui surnage l'hydrure de salicyle dans le récipient retient l'acide formique et un peu d'hydrure de salicyle, qu'on enlève en l'agitant avec un peu d'éther. Dans la cornue l'alun de chrôme qui s'est formé est accompagné d'une matière résineuse.

DÉRIVÉS DE L'HYDRURE DE SALICYLE.

Le chlore, le brome, l'iode, le nitrogène, le soufre, etc., produisent de nombreux dérivés avec l'hydrure de salicyle ; dérivés que nous indiquerons sommairement.

Digitized by Google

L'hydrure de chlorosalicyle, ou acide chlorosalycileux, dont la formule est $C^{14} H^5 Cl O^4$, est un composé solide, cristallisable en lames rectangulaires, incolores, nacrées, d'une saveur poivrée brûlante et d'une odeur désagréable, fusibles et se sublimant en aiguilles, brûlant avec une flamme verte. Ce composé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, et les alcalis, avec lesquels il forme des sels cristallisables, rouges : avec l'ammoniaque il forme un composé jaune, cristallisable, dont la formule est $C^{42} H^{15} Cl^3 N^2 O^6$, qu'on nomme *chlorazosalicyle* ou *chlorosamide*, et qui est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

On obtient l'hydrure de chlorosalicyle en faisant passer du gaz chlore sec dans de l'hydrure de salicyle tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, puis un courant d'air sec : on le purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Le brome donne deux combinaisons, l'*hydrure de bromosalicyle*, $C^{14} H^5 Br O^4$, qui est solide, cristallisable en aiguilles incolores, et l'*hydrure de bibromosalicyle*, $C^{14} H^4 Br^2 O^4$, qui cristallise en aiguilles jaunâtres. On connaît aussi un *hydrure d'iodosalicyle*.

Dans ces combinaisons le corps halogène se substitue à l'hydrogène ; quand on fait agir le gaz sulfhydrique sur une solution alcoolique d'hydrure de salicyle, on obtient un *hydrure de sulfosalicyle*, $C^{14} H^6 O^2 S^2$, dans lequel le soufre se substitue à une partie de l'oxygène.

Lorsqu'on traite à chaud l'hydrure de salicyle par l'acide nitrique faible, on obtient un composé cristallisable en prismes jaunes, qui est l'*hydrure de nitrosalicyle*, dans lequel 1 équivalent d'acide hyponitrique se substitue à 1 d'hydrogène ; d'où il résulte la formule $C^{14} H^5 (NO^4) O^4$.

Enfin, l'ammoniaque aqueuse ajoutée en quantité égale à de l'hydrure de salicyle qu'on a dissous dans quatre fois son volume d'alcool donne un composé cristallisable en aiguilles d'un blanc jaunâtre, fusibles à + 300°, en un liquide jaune brunâtre ; il se sublime en même temps des aiguilles fines, blanches : on nomme ce composé *hydrure d'azosalicyle* ou *salhydramide* ; sa formule est $C^{42} H^{18} N^2 O^6$. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant. Il forme des combinaisons avec les métaux. Le chlore et le brome agissent sur lui en se substituant à 3 équivalents d'hydrogène : les produits qu'on nomme *chlorosamide*, et *bromosamide*, ont pour formule $C^{43} H^{15} Cl^3 N^2 O^6$ et $C^{43} H^{15} Br^3 N^2 O^6$.

Digitized by Google

HÉLICINE, C^{26} H^{16} O^{14}.

L'hélicine cristallise en aiguilles blanches, inodores, d'une saveur faiblement amère; chauffée à + 100°, elle perd 4,54 pour 100 d'eau de cristallisation; à + 175°, elle fond en un liquide incolore, transparent : si l'on élève davantage la température, il distille de l'hydrure de salicyle. L'hélicine, très-soluble dans l'eau bouillante, l'est très-peu dans l'eau froide ; elle est plus soluble dans l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther.

La dissolution aqueuse d'hélicine n'est pas décomposée par l'ébullition ; en présence des alcalis, à cette température seulement, il se forme des salicylures, mais elle est sans action sur les sels métalliques. Elle est décomposée rapidement par la synaptase et la levûre de bière, et se change en hydrure de salicyle.

Quand on introduit de l'hélicine délayée avec de l'eau dans un flacon plein de gaz chlore, ce gaz est absorbé rapidement, et la matière devient gélatineuse en se gonflant ; on l'exprime entre plusieurs papiers, et on la dissout dans l'eau bouillante pour la faire cristalliser : c'est de la *chlorhélicine*, dont la formule est C^{26} H^{15} Cl O^{14} à l'état gélatineux ; cristallisée elle contient 3 équivalents d'eau. Avec le brome on obtient la *bromhélicine*, C^{26} H^{15} Br O^{14}.

L'acide sulfurique concentré colore l'hélicine en rouge orangé, puis il la dissout ; l'eau en précipite de l'hydrure de salicyle. Chauffée avec des acides très-étendus d'eau, l'hélicine se change en glucose et en hydrure de salicyle.

On obtient l'hélicine en laissant la salicine réduite en poudre fine en digestion dans de l'acide nitrique à 20° du pèse-acide; elle se dissout à la longue, et après vingt-quatre heures la liqueur, qui est devenue jaune, laisse déposer peu à peu des cristaux, qui finissent par rendre le liquide épais ; on fait égoutter les cristaux et on les comprime entre plusieurs doubles de papier à filtre, puis on les lave avec de l'eau distillée, et enfin avec de l'éther.

Lorsqu'on traite la salicine par de l'acide nitrique à 12° seulement du pèse-acide, on obtient de l'*héliçoïdine*, dont la formule est C^{52} H^{34} O^{28}; et qui diffère de l'hélicine dans la réaction produite par la synaptase, car elle donne non-seulement du glucose et de l'hydrure de salicyle, mais en outre de la *salirétine*, C^{28} H^{12} O^{4}, substance jaunâtre plus ou moins colorée, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré, mais qui est précipitée par l'eau de ces dissolutions; les dissolutions alcalines la

Digitized by Google

dissolvent aussi, et elle en est précipitée quand on sature l'alcali par les acides.

SALIGÉNINE, $C^{14} H^{8} O^{4}$.

La saligénine cristallise en tables rhomboïdales, nacrées, facilement fusibles en un liquide transparent ; elle se volatilise en vase clos à + 100° ; en prolongeant l'action de la chaleur elle s'épaissit et se change en salirétine. La saligénine, soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante, l'est très-peu dans l'eau froide; elle se dissout en grande quantité dans l'alcool et l'éther. Les acides étendus d'eau la changent facilement à chaud en salirétine; l'acide sulfurique concentré la dissout et la colore en rouge; l'acide nitrique la change en hydrure de salicyle et en hydrure de nitrosalicyle s'il est étendu d'eau, et en acide picrique s'il est concentré.

La saligénine ne forme pas directement de combinaisons chlorées, mais de l'acide trichlorophénique ; on les obtient en traitant par la synaptase les chloro, bichloro et perchlorosalicine : on obtient ainsi les *chlorosaligénine*, $C^{14} H^{5} Cl O^{4}$, la *bichlorosaligénine*, $C^{14} H^{6} Cl^{2} O^{4}$, la *perchlorosaligénine*, $C^{14} H^{5} Cl^{3} O^{4}$.

Les hydrates alcalins chauffés avec la saligénine donnent des salicylates; l'ammoniaque liquide la dissout sans altération : cependant au contact de l'air la liqueur se colore en vert. Sa dissolution aqueuse colore les sels de sesquioxyde de fer en bleu indigo très-foncé.

On obtient la saligénine en agitant vivement cinquante parties de salicine avec 200 d'eau et 3 de synaptase dans un flacon, placé dans un bain-marie chauffé à + 40°, et la transformation est achevée en douze heures ; on laisse refroidir, on décante : les cristaux qui se sont déposés sont réunis à ceux qu'on obtient en concentrant l'eau mère, et l'on purifie par plusieurs cristallisations. On obtient aussi la saligénine en traitant la salicine à une douce chaleur par les acides très-étendus d'eau ; on la purifie par plusieurs cristallisation.

ACIDE SALICYLIQUE ANHYDRE, $C^{14} H^{5} O^{5}$.

L'acide salicylique anhydre est une matière solide, un peu molle, amorphe, sans action sur les réactifs colorés, mais qui par l'ébul-

Digitized by Google

lition avec l'eau se change en un acide salicylique hydraté ayant les propriétés acides. On l'obtient en chauffant un mélange de salicylate de soude et d'oxychlorure de phosphore; la matière devient très-dure : on traite par l'eau à chaud, qui lui donne la consistance de la térébenthine, puis par l'alcool bouillant, d'où l'acide anhydre se dépose par le refroidissement, sous la forme d'une huile qui se solidifie après un peu de temps. L'alcool laisse non dissoute une substance amorphe, blanche, pulvérulente, fusible en un liquide, qui par le refroidissement se prend en une masse demi-transparente, inattaquable par les carbonates alcalins, mais se changeant facilement en acide salicylique par les alcalis caustiques fixes, et lentement par l'ammoniaque bouillante : on nomme cette substance *salicylide;* sa formule est $C^{14}H^{4}O^{4}$; elle contient les éléments de l'acide salicylianhydre moins 1 équivalent d'eau.

ACIDE SALICYLIQUE, $C^{14}H^{6}O^{6}$, ou $C^{14}H^{5}O^{5}$, HO.

L'acide salicylique cristallise en longues aiguilles et en prismes fusibles à + 158°, et se sublime sans altération par une chaleur plus élevée, quand il est pur; mais l'acide impur se décompose en partie en donnant de l'acide carbonique et de l'acide phénique. L'acide salicylique, peu soluble dans l'eau froide, est très-soluble dans l'eau bouillante; il est aussi très-soluble dans l'alcool, mais moins dans l'esprit de bois; enfin, il est très-soluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine. Sa dissolution aqueuse rougit le tournesol et décompose les carbonates; elle est colorée en noir par les sels de sesquioxyde de fer.

Le chlore et le brome réagissent sur l'acide salicylique; le premier produit un acide bichlorosalicylique, dont la formule est $C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{6}$; le second donne un acide bromosalicylique, $C^{14}H^{5}BrO^{6}$, et un acide bibromosalicylique, $C^{14}H^{4}Br^{2}O^{6}$.

L'acide sulfurique anhydre change l'acide salicylique en acide sulfosalicylique; le mélange d'acide sulfurique étendu d'eau et de peroxyde de manganèse le change en acide formique; l'acide nitrique fumant le change à froid en acide nitrosalicylique, puis à la longue en acide picrique.

L'acide salicylique existe tout formé à l'état d'éther méthylsalicylique dans l'essence de Wintergreen, d'où l'on peut l'extraire en faisant bouillir cette essence avec une dissolution alcaline caustique;

Digitized by Google

l'alcool méthylique régénéré distille : il reste un salicylate alcalin, dont on sépare l'acide en saturant l'alcali par l'acide chlorhydrique.

On peut former l'acide salicylique de plusieurs manières, par exemple en faisant réagir la potasse caustique sur l'hydrure de salicyle, l'indigo, la coumarine, mais mieux la salicine. Pour opérer on fait fondre la potasse dans une capsule d'argent, et on y ajoute peu à peu la salicine en agitant sans cesse; mais il faut ménager la chaleur et laisser un excès de potasse; la matière se boursoufle, il se dégage de l'hydrogène : quand la réaction est terminée, on dissout dans l'eau bouillante en petite quantité, et l'on sature la potasse au moyen de l'acide chlorhydrique; l'acide salicylique se dépose par le refroidissement : on le purifie par plusieurs cristallisations.

SALICYLATES.

Les salicylates alcalins et terreux sont solubles et cristallisables; celui de chaux cristallise en octaèdres très-nets; celui de plomb est un peu soluble dans l'eau bouillante, celui d'argent également.

ÉTHERS SALICYLIQUES.

L'acide salicylique forme avec les oxydes d'éthyle, de méthyle, etc., des éthers, ou salicylates, dont quelques-uns peuvent se combiner avec les acides et les bases. L'éther éthylsalicylique, $C^4 H^5 O, C^{14} H^5 O^5$, est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, plus pesant que l'eau, et bouillant à + 230°; à peine soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

Le chlore et le brome agissent vivement sur cet éther, et donnent des combinaisons cristallisables; l'acide nitrique fumant le change en éther nitrosalicylique. Le perchlorure de phosphore attaque fortement l'éther salicylique; il se forme de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'éthyle, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de salicyle. L'éther salicylique forme avec les alcalis des combinaisons cristallisables : avec la baryte caustique anhydre il donne à la distillation du phénate d'éthyle.

On obtient cet éther en distillant un mélange de 2 parties d'alcool absolu, 1 $\frac{1}{2}$ d'acide salicylique cristallisé, et 1 d'acide sulfurique monohydraté; au commencement il ne passe qu'un mélange d'alcool et d'acide salicylique, puis, la température s'élevant, on recueille de l'éther salicylique; on arrête l'opération quand de l'acide sulfureux

Digitized by Google

commence à se dégager : on lave le liquide distillé avec de l'eau ammoniacale, et l'on rectifie après avoir laissé en digestion avec du chlorure de calcium.

L'éther méthylsalicylique, ou *acide gaultérique*, $C^2 H^3O$, $C^{14} H^5 O^5$, est un liquide un peu jaunâtre, d'une odeur agréable, forte et persistante; sa densité est de 1,18; il bout à + 222°; à peine soluble dans l'eau, il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlore et le brome exercent sur cet éther une action très-vive; l'acide nitrique fumant et le perchlorure de phosphore agissent sur lui de même que sur l'éther éthylsalicylique; ses composés sont cristallisables avec les dissolutions alcalines. Chauffé avec les chlorures de benzoïle, de cumyle, etc., il donne des produits qu'on nomme *benzoate d'éthylsalicyle*, etc.

L'éther salicylique existe tout formé dans l'*huile de Wintergreen*, qu'on retire des fleurs du *gaulteria procumbens*, sorte de bruyère qui est très-abondante dans le New-Jersey, et il en constitue les deux dixièmes environ. On peut l'en extraire en rectifiant : on change le récipient quand la température approche de + 222°; on recueille alors l'éther méthylsalicylique sensiblement pur. On peut l'obtenir artificiellement en distillant un mélange de 2 parties d'acide salicylique cristallisé, 2 d'alcool méthylique absolu et 1 d'acide sulfurique monohydraté.

ACIDE NITROSALICYLIQUE, $C^{14} H^5 (NO^4) O^6 + 2 HO$.

Cet acide, aussi nommé *indigotique* et *anilique*, cristallise en aiguilles jaunâtres, quelquefois incolores; il est très-peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool; les cristaux qui se déposent par le refroidissement de sa dissolution contiennent 2 équivalents d'eau de cristallisation, qu'ils perdent par une douce chaleur; si l'on élève ensuite la température, l'acide fond, et par le refroidissement se prend en une masse cristalline.

Les dissolutions d'acide nitrosalicylique rougissent le tournesol; elles colorent les sels de sesquioxyde de fer en rouge de sang.

Le chlorure de chaux change cet acide à chaud en *chloropicrine*; l'acide nitrique concentré le transforme en acide picrique. Les bases forment avec l'acide nitrosalicylique des sels qui sont généralement jaunes ou orangés, presque tous solubles dans l'eau : ceux de plomb et d'argent ne sont solubles que dans l'eau bouillante.

Digitized by Google

L'acide nitrosalicylique forme avec l'alcool vinique un éther qui cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles dans l'eau bouillante en un liquide huileux, plus pesant que l'eau et qui se solidifie par le refroidissement. Avec l'alcool méthylique il donne un éther qui cristallise aussi en aiguilles fines, d'un blanc jaunâtre, fusibles à + 90°, et se volatilisant sans décomposition quand on élève un peu plus la température.

AMIDES SALICYLIQUES. SALICYLAMIDE, $C^{14} H^{7} N O^{4}$.

La salicylamide cristallise en longues aiguilles, d'une odeur de réglisse anisé ; elle est très-peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool et l'éther la dissolvent mieux ; elle rougit le tournesol ; quand on la chauffe à une chaleur peu élevée, elle se volatilise sans décomposition. Sa vapeur en passant sur de la chaux chauffée au rouge dans un tube se décompose : il se dégage beaucoup d'ammoniaque, et il distille une matière huileuse, presque entièrement composée d'acide phénique, mais ayant aussi des caractères de l'aniline : le tube se remplit d'un dépôt de charbon.

L'acide nitrique fumant change la salicylamide en nitrosalicylamide, dont la formule est $C^{14} H^{6} (NO^{4}) N O^{4}$ et qui cristallise en aiguilles jaunes, brillantes, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, l'ammoniaque, la potasse et la soude : cette nitrosalicylamide se décompose en partie en se volatilisant.

Les autres acides et les alcalis décomposent la salicylamide en ammoniaque et en acide salicylique.

On obtient la salicylamide en plaçant de l'éther méthylsalicylique dans un flacon avec six fois son volume d'ammoniaque concentrée ; la combinaison s'opère peu à peu, et après quelques jours on n'aperçoit plus d'éther : la réaction est alors achevée ; on évapore à siccité, et l'on soumet le résidu solide à la distillation ; on obtient un liquide huileux, qui se prend en une masse cristalline jaune pâle ; on purifie ce produit en le dissolvant dans l'éther pour le faire cristalliser.

BENZOÏLSALICYLAMIDE, $C^{28} H^{61} N O^{6}$.

La benzoïlsalicylamide cristallise en aiguilles déliées, solubles dans l'alcool, dans l'ammoniaque, fusibles en une masse gluante.

Digitized by Google

On l'obtient en faisant réagir entre + 120° et + 145° un mélange de chlorure de benzoïle et de salicylamide jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique : le produit reste visqueux, même après le refroidissement ; il devient cristallin en y ajoutant quelques gouttes d'alcool ; on le lave avec un peu d'éther, puis on le dissout dans l'alcool bouillant, dans lequel il cristallise par le refroidissement.

POPULINE, $C^{30} H^{22} O^{16} + 4 HO$.

La populine a été retirée de l'écorce et surtout des feuilles du tremble, *populus tremula;* elle existe certainement dans les mêmes parties d'autres espèces de peuplier, comme dans les *populus nigra* et *balsamifera*. La populine cristallise en aiguilles fines, soyeuses, incolores ; elle a une saveur sucrée, qui sent la réglisse ; elle est presque insoluble dans l'eau froide, qui n'en dissout que $\frac{1}{2,000}$; il faut 70 parties d'eau bouillante pour en dissoudre 1 de populine ; elle est très-soluble dans l'alcool bouillant ; elle se dissout facilement aussi, même à froid, dans l'acide acétique concentré et dans tous les autres acides.

La populine contient 4 équivalents d'eau de cristallisation, qu'on lui fait perdre en la chauffant à + 100°. Chauffée plus fortement en vase clos, elle se boursoufle et donne un produit huileux, qui se solidifie par le refroidissement et contient de l'acide benzoïque, formé en même temps que de la salirétine et du glucose, par l'action des acides étendus, bouillants ; mais si l'on se sert de l'acide nitrique, c'est de la benzoïlhélicine qu'on obtient.

Quand on fait bouillir la populine avec de l'eau de baryte et quand on précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique, la liqueur donne du benzoate de baryte et de la salicine. Ces diverses réactions ont fait penser qu'on pouvait regarder la populine comme de la salicine $C^{20} H^{18} O^{14}$, dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène était remplacé par 1 de benzoïle, $C^{14} H^{5} O^{2}$.

On obtient la populine en faisant bouillir l'écorce ou les feuilles de tremble dans de l'eau : on passe la décoction bouillante sur une toile, et l'on y verse immédiatement une dissolution d'acétate basique de plomb tant qu'il donne un dépôt jaunâtre ; on filtre et l'on évapore la liqueur à consistance de sirop clair : par le refroidissement la populine cristallise ; on fait égoutter les cristaux, et pour les

Digitized by Google

purifier on les dissout dans 150 fois leur poids d'eau bouillante, en y ajoutant un peu de noir animal pour la décolorer, et l'on filtre bouillant.

COUMARINE, $C^{18} H^{6} O^{4}$.

La coumarine est une des substances qu'on peut transformer en acide salicylique ; elle est incolore et cristallise en lames ou en gros prismes durs, qui craquent sous la dent ; elle a une odeur aromatique ; sa saveur est brûlante ; elle fond à + 50°, et bout à + 270° ; sa vapeur exerce une action vive sur le cerveau. La coumarine est très-soluble dans l'eau bouillante, et s'en sépare en aiguilles fines par le refroidissement : elle se dissout très-facilement dans les acides étendus, qui ne l'altèrent pas même à la température de l'ébullition ; mais l'acide sulfurique concentré la charbonne, et l'acide nitrique concentré la change d'abord en *nitrocoumarine*, puis en acide picrique. Les alcalis en dissolution pâteuse la changent en *acide coumarique*.

Le chlore et le brome forment avec la coumarine des composés cristallins, incolores, et avec l'iode un composé semblable, mais d'un vert bronzé.

On trouve la coumarine dans la *fève tonka* (dipterix odorata), dans les *fleurs de mélilot*, l'*aspérule odorante*, et dans les feuilles de *faham* (angræcum fragrans). On l'extrait principalement de la fève tonka, en la traitant à chaud par l'alcool à 90° centig. ; on filtre et l'on distille la dissolution alcoolique jusqu'à consistance d'extrait sirupeux, qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. On fait ensuite dissoudre dans de l'alcool bouillant avec un peu de charbon animal : on sépare ainsi une huile incolore, qui n'est pas soluble dans l'alcool.

La nitrocoumarine, $C^{19} H^{5} (NO^{4}) O^{4}$, cristallise en flocons blancs et en aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à + 170°, et se volatilisant sans décomposition à une température plus élevée.

L'acide coumarique, $C^{18} H^{8} O^{6}$, cristallise en lames transparentes, d'un éclat très-vif et d'une saveur amère ; il est soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool et l'éther ; il a une forte réaction acide, et décompose les carbonates ; il fond vers + 180° ; en chauffant un peu plus fortement, il se volatilise en se décomposant en partie : en se refroidissant ses vapeurs donnent des cristaux.

Digitized by Google

SÉRIE ANISIQUE.

Cette série peut être considérée comme dérivant de la série salicylique, l'anisyle, C^{16} H^{7} O^{4}, son point de départ, ayant la même constitution que l'éther méthylsalicylique, C^{2} H^{3}, C^{14} O^{4} O^{4}, dont il est un isomère.

HYDRURE D'ANISYLE, C^{16} H^{8} O^{4}.

L'hydrure d'anisyle est un liquide jaune d'ambre, ayant l'odeur de foin, dont la densité est de 1,09, et qui bout à environ + 253°; il est très-peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther ; au contact de l'air il se change à la longue en acide anisique. Le chlore et le brome l'attaquent vivement, et produisent des dérivés chlorés et bromés. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en rouge : l'eau le précipite de cette dissolution sans altération ; l'acide nitrique étendu d'eau le change en acide anisique.

La potasse en dissolution concentrée dissout l'hydrure d'anisyle par une ébullition prolongée ; l'hydrate de potasse le convertit à chaud en anisate : il se dégage de l'hydrogène ; l'ammoniaque le change à la longue en anishydramide.

On obtient l'hydrure d'anisyle en traitant les essences d'anis, de fenouil, de badiane ou d'estragon par l'acide nitrique faible ; il se forme une huile pesante, rougeâtre, qui est un mélange d'hydrure d'anisyle, d'acide anisique, d'acide oxalique et souvent d'une matière résinoïde jaune, qu'on nomme *nitraniside*, fusible à + 100°, décomposable à une chaleur plus élevée et à laquelle on donne pour formule C^{20} H^{10} $(NO^{4})^{2}$ O^{2}. On lave cette huile pour entraîner l'excès d'acide nitrique, et l'on distille à une douce chaleur ; on traite ensuite par une faible dissolution de potasse, qui dissout l'acide anisique. Lorsqu'on traite ces essences par l'acide sulfurique concentré ou par certains chlorures, le principe oxygéné qu'elles contiennent se combine avec ces agents, en se colorant en rouge ; si l'on ajoute de l'eau, il s'en sépare une matière blanche, caillebottée, qu'on nomme *anisoïne*. Ce principe distillé avec du chlorure de zinc donne un liquide aromatique, isomérique, qui produit avec l'acide sulfurique un acide conjugué.

Parmi les essences d'où l'on retire l'hydrure d'anisyle, quelques-

Digitized by Google

unes laissent déposer une assez forte proportion de matière solide cristalline. M. Cahours en a obtenu les quatre cinquièmes de l'essence d'anis brute. Ce composé solide, exprimé entre plusieurs doubles de papier à filtre, puis dissous dans l'alcool, cristallise en lames friables, fusibles à + 18° et distillant à + 222°, sans décomposition sensible, mais en se colorant légèrement ; la densité de sa vapeur est 5,19 ; la formule pour 4 volumes est $C^{20} H^{12} O^2$. Ces cristaux absorbent 1 équivalent d'acide chlorhydrique.

L'essence d'anis absorbe à froid un grand nombre de volumes de gaz chlore : il se produit de la chaleur, et du gaz chlorhydrique se dégage en grande quantité ; il reste un liquide sirupeux, dont la formule est $C^{20} H^9 Cl^3 O^2$, qu'on nomme *chloranisal* ; à chaud l'absorption du chlore est plus abondante, et l'on obtient le composé $C^{30} H^7 Cl^4 O^2$.

Avec le brome on obtient un produit solide donnant des cristaux volumineux, très-éclatants, inodores, durs, insolubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool, se décomposant à une température peu supérieure à 100°, et dont la formule est $C^{20} H^9 Br^3 O^2$: c'est le *bromanisal*.

L'essence d'anis n'éprouve aucune modification par l'action des dissolutions alcalines caustiques bouillantes ; mais lorsqu'elle est traitée, dans un tube scellé à la lampe, par de la chaux sodée ou potassée, elle entre en ébullition, et donne un acide que Gerhardt regarde comme un isomère de l'acide cuminique.

L'ammoniaque transforme l'hydrure d'anisyle en un corps cristallisable en prismes durs, brillants, fusibles, insolubles dans l'eau, solubles à chaud dans l'alcool et l'éther : c'est l'*anishydramide*, dont la formule est $C^{48} H^{24} N^2 O^6$. Cette réaction est semblable à celle que l'ammoniaque exerce sur les hydrures de benzoïle et de salicyle.

Ce composé traité par le sulfhydrate d'ammoniaque produit une poudre blanche, farineuse, qui est un hydrure de sulfanisyle, ou *thianisiol*, dont la formule selon M. Cahours (*Compt. rend. de l'Acad.*, XXV, p. 458) est $C^{16} H^8 O^2 S^2$.

L'acide conjugué qui résulte de l'action d'un excès d'acide sulfurique sur l'essence d'anis a été nommé *sulfodraconique ;* il est solide, blanc, inodore ; il fond à une température supérieure à + 100° ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther et les huiles essentielles.

Digitized by Google

ANISINE, $C^{48} H^{24} N^{4} O^{6}$.

L'anisine est un isomère de l'anishydramide; elle cristallise en prismes incolores, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau bouillante et l'éther. Ses dissolutions ont une forte réaction alcaline; elle produit des sels cristallisables, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool.

On obtient l'anisine en chauffant pendant deux heures l'anishydramide à la température de + 170°.

ACIDE ANISIQUE, $C^{16} H^{8} O^{6}$ ou $C^{16} H^{7} O^{5} HO$.

L'acide anisique cristallise en longs prismes, incolores, inodores, brillants, fusibles à + 175°, en un liquide qui par le refroidissement se prend en une masse radiée; chauffé plus fortement, il distille presque sans décomposition, et donne des aiguilles blanches; il est très-peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à l'ébullition, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Ces dissolutions rougissent la teinture de tournesol.

Le chlore et le brome transforment l'acide anisique en acides *chloranisique et bromanisique :* le premier cristallise en aiguilles très-éclatantes, presque insolubles dans l'eau, très-solubles, surtout à chaud, dans l'alcool et l'éther, fusibles à + 176°, et se sublimant en aiguilles, sans altération; le second ressemble beaucoup au précédent : les cristaux ne fondent qu'à + 205° et se subliment en lames rhomboïdales. L'acide anisique est presque insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans l'alcool et l'éther bouillants.

Les sels que ces deux acides produisent avec les alcalis sont solubles dans l'eau et cristallisables; ceux que donnent les bases alcalinoterreuses sont presque insolubles, et s'obtiennent par double décomposition.

Ces deux acides produisent des éthers avec les alcools méthylique et éthylique : ils sont solides et cristallisables.

L'acide nitrique concentré chauffé à l'ébullition avec l'acide anisique le change en acide *nitranisique*, et l'acide nitrique fumant le change en éthers phéniques bi et trinitré.

Le perchlorure de phosphore exerce sur l'acide anisique une action très-énergique, en produisant du chlorure d'anisyle et de

Digitized by Google

l'oxychlorure de phospore : il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique.

ACIDE NITRANISIQUE, $C^{16} H^{7} (NO^{4}) O^{6}$.

L'acide nitranisique cristallise en aiguilles jaunâtres, brillantes, insipides, inodores, fusibles à + 175° environ ; à la distillation sèche une partie se sublime, le reste se décompose ; si l'on chauffe cet acide brusquement, il se décompose aussitôt, avec production de lumière.

L'acide nitranisique est très-peu soluble dans l'eau, même quand elle est bouillante ; il est très-soluble au contraire dans l'alcool et l'éther, mais plus à chaud qu'à froid.

L'acide nitrique fumant le change en éthers méthyl bi et trinitré : un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés donne le même résultat ; le chlore et le brome sont sans action sur lui. Le perchlorure de phosphore le change en chlorure de nitranisyle.

On obtient l'acide nitranisique en traitant l'acide anisique ou même l'essence d'anis solide par l'acide nitrique à 36° du pèse-acide ; avec l'essence on maintient l'ébullition jusqu'à ce qu'une matière huileuse qui se forme d'abord ait entièrement disparu ; on ajoute alors de l'eau, qui précipite l'acide en flocons jaunâtres, qu'on recueille sur un filtre pour les laver avec de l'eau distillée : on les dissout ensuite dans l'ammoniaque, et l'on fait cristalliser à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'on obtienne le sel presque incolore. On dissout alors le sel dans l'eau distillée, et l'on précipite l'acide nitranisique en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution : on lave l'acide à plusieurs reprises avec de l'eau distillée froide.

NITRANISATES.

La formule générale de ces sels est $MO, C^{16} H^{6} (NO^{4}) O^{5}$; ceux des alcalis sont très-solubles, les autres sont peu solubles ou tout à fait insolubles.

L'acide nitranisique forme des éthers méthylique et éthylique. Le premier, ou éther méthylique, cristallise en lames jaunâtres, fusibles à + 100°, volatiles sans décomposition à une température un peu plus élevée : cet éther est insoluble dans l'eau, mais très-soluble à chaud dans l'alcool et l'esprit de bois, dans lesquels il cristallise par le refroidissement.

Digitized by Google

Le second, ou éther éthylique, cristallise, en larges tables, très-belles, très-éclatantes, fusibles vers + 100°, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool bouillant, et à peine solubles dans l'alcool froid.

On obtient l'éther méthylnitranisique en chauffant un mélange d'acide nitranisique dissous dans l'esprit de bois et d'acide sulfurique à 66°; et l'éther éthylnitranisique en traitant par un courant de gaz chlorhydrique sec une dissolution d'acide nitranisique dans l'alcool absolu.

CHLORURE D'ANISYLE, $C^{16} H^{7} O^{4} Cl$.

Le chlorure d'anisyle est une huile incolore, d'une odeur très-pénétrante; sa densité est de 1,261; il bout à + 262°; exposé à l'air humide, il se change en acides anisique et chlorhydrique; mis en contact avec du gaz ammoniac sec, il l'absorbe en s'échauffant et en produisant de l'*anilamide*, substance solide, soluble dans l'alcool, cristallisant en prismes par l'évaporation spontanée et dont la formule est $C^{16} H^{9} N O^{4}$. On obtient le chlorure d'anisyle en faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'acide anisique; et si l'on traite l'acide nitranisique par le perchlorure de phosphore, on obtient le chlorure de nitranisyle, qui est un liquide jaune.

BROMURE D'ANISYLE, $C^{1} H^{7} O^{4} Br$.

Le bromure d'anisyle cristallise dans l'éther en aiguilles blanches, soyeuses; on l'obtient en traitant l'hydrure d'anisyle par de la vapeur de brome anhydre : il faut éviter d'employer un excès de brome.

SÉRIE CINNAMIQUE.

Cette série est presque exactement la reproduction de la série benzoïque : aussi pendant longtemps l'acide cinnamique a-t-il été confondu avec l'acide benzoïque. Nous aurons donc les mêmes suites de termes : nous les donnerons avec moins de détails, car ils peuvent presque toujours être ramenés aux analogues benzoïques par des agents énergiques d'oxydation.

Digitized by Google

CINNAMÈNE, $C^{16}H^{8}$.

Ce composé est un liquide incolore, d'une odeur aromatique analogue à celle de la benzine ; il bout à + 140° ; à + 16° il se solidifie ; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, les essences, et le sulfure de carbone. Le chlore et le brome se combinent directement avec lui, et donnent le *chlorure de cinnamène*, $C^{16}H^{8}$, Cl^{2}, liquide huileux, qui traité par une dissolution de potasse dans l'alcool se change en *cinnamène chloré*, $C^{16}H^{7}Cl$. (*Comptes rendus*, t. XXII, p. 79). Le brome donne le *bromure de cinnamène*, $C^{16}H^{8}$, Br^{2}, liquide devenant solide quand on l'agite. Ce bromure a une odeur particulière, qui irrite les yeux ; il fond à + 67° et bout à + 200° ; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

Quand on verse le cinnamène goutte à goutte dans l'acide nitrique fumant, il s'y dissout : il se dégage des vapeurs rutilantes, une matière résineuse jaune se dépose, et par la distillation il se sublime du *nitrocinnamène*, dont la formule est $C^{16}H^{7}(NO^{4})$, lequel cristallise en beaux prismes incolores, a une forte odeur de cannelle, provoque les larmes, et exerce sur la peau une action vésicante.

En faisant bouillir longtemps le cinnamène avec un excès d'acide nitrique on obtient de l'acide benzoïque, et en continuant on finit par arriver à l'acide nitrobenzoïque. On le change aussi en acide benzoïque en le distillant avec de l'acide chromique.

On obtient le cinnamène en distillant un mélange de 1 partie d'acide cinnamique et de 4 de baryte caustique.

STYROL.

Le styrol est un liquide incolore, d'une odeur aromatique qui rappelle la benzine et la naphtaline ; il se solidifie à + 20° ; il bout à + 146° ; quand on le maintient pendant quelque temps à une température élevée, il se change en un isomère solide, qu'on nomme *métastyrol*. Ce composé est incolore, transparent, insipide, inodore ; les différents réactifs ne l'attaquent que difficilement.

Le styrol est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Le chlore et le brome le changent en chlorure et bromure de cinnamène ; l'acide nitrique le transforme en acides benzoïque et nitrobenzoïque ; l'action des divers réactifs est sensiblement la même que sur le cinnamène.

Digitized by Google

On obtient le styrol en distillant 10 parties de styrax avec de l'eau contenant 3 ½ parties de carbonate de soude.

HYDRURE DE CINNAMYLE, $C^{18} H^{7} O^{2}, H$.

L'hydrure de cinnamyle constitue en partie les essences de cannelle et de cassia : c'est un liquide un peu plus pesant que l'eau, incolore au moment où il vient d'être préparé, mais qui jaunit assez promptement en se résinifiant et en produisant de l'acide cinnamique par l'absorption de l'oxygène. Le chlore donne avec l'hydrure de cinnamyle un produit liquide ; en le distillant à plusieurs reprises dans le chlore gazeux, on obtient des aiguilles blanches, fusibles, qui sont de l'*hydrure de quadrichlorocinnamyle*, $C^{14} H^{4} Cl^{4} O^{2}$, ou *chlorocinnose* (Dumas et Péligot, *Ann. de Chim. et Phys.*, 1834, t. LVII, p. 316).

L'acide nitrique mis en contact à froid avec l'hydrure de cinnamyle donne des prismes rhomboïdaux obliques : c'est un nitrate d'hydrure de cinnamyle, $C^{18} H^{8} O^{2}, NO^{5}, HO$, qui est facilement altéré par la chaleur ou l'humidité ; si l'on traite ce nouveau corps par l'eau, la décomposition est instantanée ; l'acide reste en dissolution dans l'eau, et l'hydrure de cinnamyle se dépose. Quand on le conserve dans un flacon mal bouché, il se forme une liqueur rouge qui a l'odeur d'hydrure de benzoïle. L'ammoniaque le change en *cinhydramide*, composé dont la formule est $C^{54} H^{24} N^{2}$, et qui cristallise en prismes rectangulaires droits, incolores, inodores, insipides, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et l'éther.

Les bisulfites alcalins forment avec l'hydrure de cinnamyle des composés cristallisables, très-peu solubles dans l'eau, qu'on nomme *sulfites de cinnamylpotassium, sodium*, etc.

Il est facile d'extraire l'hydrure de cinnamyle des essences qui le contiennent : on le transforme soit en nitrate, soit en sulfite, très-peu solubles dans l'eau, et qui cristallisent ; pour l'en retirer, après avoir purifié les cristaux, il n'y a plus qu'à traiter le nitrate par l'eau, ou à décomposer le sulfite par l'acide sulfurique étendu d'eau, en chauffant doucement.

ESSENCE DE CANNELLE.

L'essence de cannelle vient de la Chine et de Ceylan : celle de Ceylan est plus estimée : son odeur est plus agréable ; sa densité varie

Digitized by Google

de 1,025 à 1,05; elle bout vers + 220°. En vieillissant l'essence de cannelle se colore : il se forme une résine, composée d'une résine α, soluble à froid dans l'alcool, fusible à + 60°, et d'une autre résine, β, soluble seulement à chaud dans l'alcool, fusible à + 145°.

L'essence de cassia laisse déposer quelques cristaux solubles à chaud dans l'alcool; ils y cristallisent en lames incolores, inodores. On nomme *benzhydrol* ce corps, auquel MM. Rochleder et Hlasiwetz donnent pour formule C^{28} H^{15} O^{5}. Ces deux essences sont extraites du *laurus cinnamomum* et du *laurus cassia*.

ACIDE CINNAMIQUE ANHYDRE, C^{18} H^{7} O^{3} ou C^{36} H^{14} O^{6}.

L'acide cinnamique anhydre cristallise en aiguilles excessivement petites, blanches; il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, mais assez soluble à l'ébullition; il fond à + 127°. Il n'a pas de réaction acide; cependant, si on le fait bouillir longtemps avec de l'eau, il s'hydrate, et rougit le tournesol. Pour l'obtenir on traite 6 parties de cinnamate de soude parfaitement sec par 1 d'oxychlorure de phosphore; on lave à l'eau froide contenant un peu de carbonate de soude; puis on laisse sécher, et l'on dissout dans l'alcool bouillant.

On connaît les acides *acétocinnamique*, *benzocinnamique* et *nitrocinnamique* anhydres. (Voir GERHARDT, t. III, p. 387 et 388.)

ACIDE CINNAMIQUE, C^{18} H^{8} O^{4} ou C^{18} H^{7} O^{3}, HO.

L'acide cinnamique cristallise en prismes ou en lames d'assez grande dimension, incolores, éclatantes, d'une saveur acide; il fond à + 129°, bout à + 293°, et se sublime sans altération. Il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool.

Quand on broye l'acide cinnamique avec de l'acide nitrique concentré, en empêchant la température de dépasser 60°, on obtient de l'acide *nitrocinnamique*, C^{18} H^{7} (NO^{4}) O, qui est à peine soluble dans l'eau à froid et qui cristallise : on le lave à l'eau froide pour séparer l'excès d'acide nitrique, puis on dissout dans l'alcool bouillant pour le faire cristalliser : il donne ainsi de petits cristaux d'un blanc jaunâtre, fusibles à + 270°. Le liquide se prend en une masse cristal-

Digitized by Google

line par le refroidissement; si l'on chauffe plus fortement, il bout en se décomposant.

Le chlore produit avec l'acide cinnamique une huile chlorée aromatique, qui ressemble à celle de l'essence d'ulmaire; cependant, selon M. Kopp, il se forme aussi de l'acide chlorocinnamique quand on fait agir le chlore à froid sur de l'acide cinnamique en dissolution dans une lessive de soude concentrée.

Si l'on fait un mélange d'acide cinnamique et d'acide nitrique, il y a une réaction assez vive, dégagement de vapeurs nitreuses; et si l'on ne refroidit pas, il se forme d'abord de l'hydrure de benzoïle, puis successivement des acides benzoïque et nitrobenzoïque.

L'acide sulfurique fumant change l'acide cinnamique en acide *sulfocinnamique*, $C^{18} H^{8} O^{4}, 2SO^{3}, 6 HO$. L'acide cinnamique se dissout sans dégagement d'acide sulfureux, la liqueur s'échauffe; on étend d'eau, et l'on sature au moyen du carbonate de baryte; on filtre pour séparer le sulfate de baryte, puis on décompose la dissolution par l'acide sulfurique en quantité exactement suffisante pour précipiter la baryte; ou mieux on décompose par l'acétate basique de plomb, qui donne un précipité, qu'on lave pour le décomposer par l'acide sulfhydrique; on filtre et l'on évapore dans le vide sec : l'acide sulfocinnamique reste sous la forme d'une masse amorphe, un peu déliquescente, très-soluble dans l'eau et l'alcool.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide cinnamique se dédouble en acides acétique et benzoïque, qui se combinent avec l'alcali; il se dégage 2 équivalents d'hydrogène :

$$C^{18} H^{8} O^{4} + 2 (KO, HO) = KO, C^{4} H^{3} O^{3} + KO, C^{14} H^{5} O^{3} + 2 H.$$

Distillé avec un excès de chaux, l'acide cinnamique donne du cinnamène; traité de même par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il donne de l'hydrure de benzoïle. Le bioxyde de plomb produit à chaud du benzoate de plomb; avec le chlorure de chaux il y a une vive effervescence, et il distille l'huile chlorée que donne le chlore et de l'acide benzoïque.

Le perchlorure de phosphore transforme l'acide cinnamique en chlorure de cinnamyle : il se forme de l'oxychlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique.

L'acide cinnamique peut être retiré du styrax liquide en le distillant d'abord avec 6 fois son poids d'eau pour chasser le styrol; ce qui reste dans l'alambic est mis en ébullition avec du carbonate de soude en petite quantité, qui donne du cinnamate de soude : on filtre

Digitized by Google

la liqueur aqueuse, on la concentre, puis on la décompose à l'ébullition par l'acide chlorhydrique, dont on met un léger excès; l'acide cinnamique impur se dépose, sous la forme d'un liquide huileux qui se solidifie en cristallisant par le refroidissement : la liqueur elle-même se remplit de cristaux d'acide cinnamique. On enlève la résine qui surnage, on reçoit les cristaux sur un filtre, puis on les presse fortement, on les lave à l'eau froide, ensuite on les dissout dans l'eau bouillante pour les filtrer sur un filtre Plantamour, qui retient l'huile; par le refroidissement, la dissolution se prend en masse par la formation des cristaux d'acide cinnanique pur.

On peut aussi retirer l'acide cinnamique du baume de Tolu, qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec des dissolutions de carbonate de soude de plus en plus faibles; on réunit les eaux, qu'on concentre, et pendant l'ébullition on décompose par l'acide chlorhydrique : l'acide cinnamique se sépare comme dans le procédé précédent, et on le purifie de la même manière.

Enfin, on peut l'obtenir par l'oxydation de l'essence de cannelle ou en chauffant la styracine avec les alcalis.

CINNAMATES.

Les cinnamates alcalins sont solubles à froid et à chaud, ceux des bases alcalinoterreuses sont à peine solubles à froid, mais assez solubles dans l'eau bouillante; celui de magnésie est soluble ainsi que celui de zinc; la plupart des autres cinnamates sont sensiblement insolubles. Leur formule générale est $MO, C^{18} H^{7} O^{3}$.

ÉTHERS CINNAMIQUES, $C^{2} H^{3} O, C^{18} H^{7} O^{3}$.

L'éther méthylcinnamique est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur agréable; sa densité est de 1,106; il bout à + 241°. On l'obtient en faisant passer du gaz chlorhydrique, jusqu'à saturation, dans une dissolution d'acide cinnamique dans l'esprit de bois à une douce chaleur.

L'éther éthylcinnamique, $C^{4} H^{5} O, C^{18} H^{7} O^{3}$, est un liquide incolore, d'une odeur aromatique; sa densité est de 1,13; il bout à + 262°. On l'obtient en distillant un mélange de 4 d'alcool absolu, 2 d'acide cinnamique et 1 d'acide sulfurique à 66°. On cohobe

Digitized by Google

plusieurs fois, et on distille ensuite le résidu huileux sur du massicot en poudre fine.

ACIDE CHLOROCINNAMIQUE, $C^{18} H^7 Cl O^4$.

L'acide chlorocinnamique cristallise en aiguilles brillantes, incolores, inodores, fusibles à + 132°, et se sublimant sans décomposition à une température un peu supérieure; ses vapeurs sont irritantes et provoquent la toux : il est presque insoluble dans l'eau à froid; à l'ébullition il fond; il est soluble dans l'alcool.

On obtient cet acide en traitant la chlorostyracine par la potasse (Toel, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1849, t. LXX, p. 7). Cet acide forme des sels solubles avec les alcalis, peu solubles avec les bases alcalinoterreuses.

AMIDES CINNAMIQUES.

CINNAMIDE, $C^{18} H^9 NO^2$ ou $C^{18} H^7 O^2, NH^2$.

La cinnamide est insoluble dans l'eau à froid, soluble dans l'eau bouillante; par le refroidissement la dissolution donne des aiguilles fines. On obtient la cinamide en traitant le chlorure de cinnamyle par du gaz chlore sec.

CINNANILIDE, $C^{30} H^{13} NO^2$.

La cinnanilide, ou phénylcinnamide, cristallise en aiguilles, facilement fusibles et distillant sans décomposition à une température un peu élevée; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Distillée avec de l'hydrate de potasse solide, ce composé dégage de l'aniline. On l'obtient en mettant en contact le chlorure de cinnamyle et l'aniline : la réaction est vive; la cinnanilide se solidifie; on lave à l'eau seule, puis au moyen d'une faible dissolution alcaline; ensuite on la dissout à chaud dans l'alcool, pour la faire cristalliser.

Quand on traite le chlorure de cinnamyle par la nitranisidine,

Digitized by Google

on obtient un composé qui cristallise en aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, mais solubles dans l'alcool bouillant ; on a donné à ce composé le nom de *cinnitranilidide*, dont la formule est $C^{32} H^{14} N^2 O^8$.

NITROCINNAMIDE, $C^{18} H^8 (NO^4) NO^2$.

La nitrocinnamide cristallise en courtes aiguilles brillantes ou en lames ; elle fond vers + 160°, en brunissant ; à + 260°, elle se décompose. La nitrocinnamide est soluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, un peu plus dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose par le refroidissement en grains hémisphériques ; elle se dissout dans une dissolution de potasse chaude, en se décomposant : la liqueur devient rouge, et il se dégage de l'ammoniaque. On l'obtient en faisant réagir de l'oxychlorure de phosphore sur du nitrocinnamate de potasse, puis en faisant digérer le produit pendant une heure à une douce chaleur avec de l'ammoniaque liquide ; la nitrocinnamide formée est recueillie sur un filtre : on la dissout dans l'eau bouillante, pour la faire cristalliser.

STYRAX LIQUIDE, BAUMES DE TOLU ET DU PÉROU.

Ces trois baumes contiennent de l'acide cinnamique ; le styrax liquide vient de l'Arabie et de l'Éthiopie : on l'extrait d'un arbre nommé *rosa mallos*, qu'on pense être le *liquidambar oriental*. Il a la consistance de la térébenthine ; il est gris-brun, opaque ; sa saveur est aromatique, son odeur forte ; il est employé en médecine pour le traitement de la blennorrhée et de la leucorrhée : il est composé de styrol, de styracine et d'acide cinnamique.

Le baume de Tolu provient du *myrospermum toluiferum*. Le commerce en a de deux qualités ; l'un est sec, l'autre est mou. Le premier est d'une couleur rousse, demi-transparent, d'un aspect cristallin, cassant quand il est froid ; son odeur est agréable, sa saveur d'abord aromatique est ensuite un peu âcre. On y trouve une huile essentielle en petite quantité, une résine et de l'acide cinnamique.

Le baume mou a la consistance de la térébenthine ; il est assez transparent, d'une couleur un peu brune ; il a la même odeur que

Digitized by Google

le baume sec; sa saveur est moins âcre, parce qu'il contient moins d'acide; à la longue il durcit : il contient alors une plus forte proportion d'acide.

En distillant le baume de Tolu avec un peu d'eau on en retire l'huile essentielle, qui n'y est qu'en petite quantité, environ $\frac{2}{100}$ du poids du baume; cette huile complexe renferme de la styracine et un hydrocarbure, isomère de l'essence de térébenthine, qu'on nomme *tolène*, qui bout à + 160°.

TOLUÈNE, ou HYDRURE DE TOLUÉNYLE, $C^{14} H^{8}$.

Le toluène est une huile incolore, très-fluide, qui a l'odeur de la benzine; sa densité est de 0,87; il bout de + 108° à + 114°; la densité de sa vapeur est de 3,260; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther. Le chlore l'attaque fortement, et donne des combinaisons chlorées, qui sont le *toluène chloré*, $C^{14} H^{7} Cl$, le *toluène sexchloré*, $C^{14} H^{2} Cl^{6}$, le bichlorure de toluène chloré, $C^{14} H^{3} Cl, Cl^{4}$, le chlorure de toluène bichloré, $C^{14} H^{6} Cl^{2}, Cl^{2}$, et le trichlorure de toluène bichloré, $C^{14} H^{6} Cl^{2}, Cl^{6}$. L'acide nitrique fumant change le toluène en *nitrotoluène*, liquide ayant l'odeur d'amande amère, la saveur sucrée, et dont la formule est $C^{14} H^{7} (NO^{4})$. L'acide nitrique mêlé d'acide sulfurique fumant le change en *binitrotoluène*, dont la formule est $C^{14} H^{6} (NO^{4})^{2}$. L'acide sulfurique fumant dissout le toluène et le change en acide *sulfotoluénique*, $C^{14} H^{8}, 2S O^{3} + 2 HO$, cristallisable en petites lames très-déliquescentes; il forme avec les bases des sels, qui sont tous solubles.

Le toluène a été découvert par Pelletier et Walter, dans les produits huileux résultant de la distillation des résines pour l'éclairage au gaz. On l'obtient aussi par la distillation sèche des résines de Tolu et de sang-dragon. Pendant la distillation de la résine de Tolu il passe de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, des acides benzoïque et cinnamique, et une huile qui contient de l'éther benzoïque et le toluène. Pour séparer le toluène de l'éther benzoïque, on distille en recueillant à part tout ce qui passe à une température inférieure à + 180°. On distille de nouveau le produit à + 140°, et on le rectifie plusieurs fois sur de la potasse.

On peut également retirer le toluène de l'huile de goudron de

Digitized by Google

houille par une distillation ménagée, en ne recueillant que ce qui passe entre + 100° et + 120°.

ALCOOL BENZOÏQUE, ou HYDRATE D'OXYDE DE TOLUÉNYLE, $C^{14} H^{8} O$.

Ce composé est une huile incolore, qui a un très-grand pouvoir réfringent ; elle est plus pesante que l'eau ; elle bout à + 204° ; quand on fait passer sa vapeur sur de l'éponge de platine chauffée au rouge, elle donne une autre huile, moins dense, à laquelle on suppose la formule $C^{14} H^{6}$.

L'acide chlorhydrique gazeux est absorbé par cette substance avec production de chaleur ; la liqueur se sépare en deux couches, dont l'une est une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique, au-dessus de laquelle se trouve un liquide d'une odeur très-forte, très-réfringent, qui bout à + 185° environ. C'est le *chlorure de toluényle*, dont la formule est $C^{14} H^{7} Cl$.

L'acide nitrique change l'alcool benzoïque en hydrure de benzoïle ; l'acide chromique le transforme en acide benzoïque, et un mélange d'acides sulfurique et acétique donne de l'acétate de toluényle, dont la formule est $C^{14} H^{7} O, C^{4} H^{3} O^{3}$.

On obtient cet alcool en traitant l'hydrure de benzoïle par une dissolution alcoolique de potasse ; il se forme en même temps du benzoate de potasse.

M. Stædeler a trouvé dans les urines de vache, de cheval et même dans celle de l'homme un acide particulier, qu'il a nommé *taurylique ;* il y est accompagné d'acide phénique, dont il est difficile de le séparer d'une manière absolue : sa composition serait la même que celle de l'alcool benzoïque.

ACIDE SULFOTOLUÉNIQUE, $C^{14} H^{6}, 2 SO^{3}, 2 HO$.

Cet acide cristallise en lames minces ; il est très-déliquescent. On l'obtient en traitant le toluène par l'acide sulfurique fumant : on étend d'eau, on sature par du carbonate de plomb, on filtre pour séparer le sulfate, on décompose la liqueur par l'acide sulfhydrique, et l'on concentre la liqueur filtrée dans le vide sec. Tous les sulfotoluénates sont solubles.

Digitized by Google

TOLUIDINE, $C^{14} H^{9} N$.

La toluidine cristallise en lames incolores ; elle a une odeur vineuse ; sa saveur est brûlante ; elle est plus pesante que l'eau ; elle fond à + 40° ; elle bout à + 198. La toluidine est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, les huiles et les essences. Sa dissolution aqueuse verdit le papier de dahlia, et ramène faiblement au bleu le papier de tournesol rouge.

Elle diffère de l'aniline, qui est son homologue, par son point d'ébullition, qui est de 16° plus élevé, en ce qu'elle est colorée en rouge foncé, et non en bleu, par l'acide nitrique, et qu'avec le chlorure de chaux elle ne prend qu'une teinte rouge. Sa dissolution dans les acides colore le bois de pin et la moelle de sureau en jaune.

L'acide nitrique concentré bouillant décompose la toluidine, et donne une substance jaune qui ressemble à l'acide picrique.

Les acides se combinent avec la toluidine, et produisent des sels, qui sont inodores et presque tous cristallisables.

Cet alcali a été découvert par MM. Hofmann et Murpratt. Pour l'obtenir on dissout le nitrotoluène dans de l'alcool saturé d'ammoniaque, puis on y fait passer un courant de gaz sulfhydrique : du soufre se sépare et cristallise ; on laisse en digestion pendant quelques jours : l'odeur d'hydrogène sulfuré disparaît ; on recommence à saturer de nouveau la liqueur au moyen de ce gaz, en opérant de la même manière jusqu'à ce que l'odeur ne disparaisse plus. Ce procédé est long, et la transformation difficilement complète ; il vaut mieux l'obtenir au moyen de l'essence de térébenthine.

On traite l'essence, dans une cornue tubulée, par l'acide nitrique jusqu'à ce qu'elle soit résinifiée ; on verse peu à peu sur ce produit de la potasse : il se fait une vive réaction ; quand elle est calmée, on distille jusqu'à ce que les vapeurs ne soient plus alcalines. On traite le produit distillé par un léger excès d'acide chlorhydrique, et l'on évapore au bain-marie ; le résidu de l'évaporation est alors repris par l'alcool à 90°, qui dissout le chlorhydrate de toluidine et laisse le sel ammoniac. Pour en extraire la toluidine, on distille l'alcool au bain-marie, on change le récipient, puis on ajoute de la potasse hydratée pour continuer la distillation ; la toluidine distille sous la forme d'une huile un peu jaunâtre, qui se précipite au fond du liquide distillé et se prend au bout de quelque temps en une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Digitized by Google

M. Anderson (*Ann. de Chim. et de Pharm.*, t. LXXX, 57, 1851) en distillant l'huile qui est produite par la distillation des os en a retiré une huile plus légère que l'eau, à peine soluble dans l'eau froide, d'une odeur un peu piquante et aromatique, bouillant à + 154°. Il la nomme *lutidine ;* c'est un isomère de la toluidine : sa formule est $C^{14} H^{9} N$. C'est un alcali qui se combine avec les acides.

On obtient la *nitrotoluidine* en traitant le binitrotoluène par une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque ; elle cristallise en aiguilles jaunes. On connaît aussi la *cyanotoluidine*, qu'on obtient en traitant une dissolution alcoolique de toluidine par le cyanogène ; quand au lieu de cyanogène on fait agir du chlorure de cyanogène sur la toluidine fondue, puis étalée en couche mince, on obtient un autre produit, qu'on nomme *métoluidine*, dont la formule est $C^{30} H^{17} N^{3}$.

ÉTHYLTOLUIDINE, $C^{14} H^{8} (C^{4} H^{5}) N$.

L'éthyltoluidine est une huile incolore, dont l'odeur est aromatique et particulière ; sa densité est de 0,939 à + 15°, 5 ; elle bout à + 217. Sa formule montre que c'est de la toluidine dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent d'éthyle. On obtient ce composé en chauffant pendant plusieurs jours au bain-marie, dans un tube scellé à la lampe, un mélange de toluidine et d'iodure d'éthyle, dont on met un excès. Le produit est un iodhydrate d'éthyltoluidine, qu'on distille avec une dissolution concentrée de potasse caustique. Le résultat est l'éthyltoluidine : il reste dans la cornue de l'iodure de potassium.

L'éthyltoluidine traitée de même par une nouvelle quantité d'iodure d'éthyle donne une huile incolore, aromatique, dont la densité est de 0,9242, qui bout à + 229 : c'est la diéthyltoluidine, dont la formule est $C^{14} H^{7} (C^{4} H^{5})^{2} N$.

Enfin, la diéthyltoluidine traitée de même par une nouvelle quantité d'iodure d'éthyle donne un produit cristallisé, qui est un iodure de triéthyltoluénylammonium ; en chauffant la dissolutions de ses cristaux avec de l'oxyde d'argent récemment précipité on obtient de l'iodure d'argent, qui se précipite, et une liqueur amère, très-alcaline, qui agit sur les dissolutions métalliques

Digitized by Google

comme la potasse ou la soude : c'est l'hydrate de triéthyltoluénylammonium, dont la formule est $C^{26} H^{22} N O, HO$.

CYMÈNE, $C^{20} H^{14}$ ou $C^{20} H^{13} H$.

Cette substance est aussi nommée *camphogène ;* Gerhardt la nomme *hydrure de thymyle*. C'est un liquide qui est tout formé dans l'essence de cumin (*cuminum cyminum*), où il est accompagné d'hydrure de cumyle, ou cuminol. Le cymène est incolore, d'une odeur de citron. Il réfracte fortement la lumière ; sa densité est de 0,861 à + 14° ; il bout à + 175° ; la densité de sa vapeur est de 4,59 à 4,70 ; il est inaltérable à l'air ; il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et les essences. Le chlore et le brome attaquent le cymène à froid, en produisant des composés chloré et bromé très-peu stables et qui se décomposent quand on veut les distiller. L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid, mais si l'on chauffe il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se produit de l'acide toluique, puis de l'acide nitrotoluique : si l'acide nitrique est fumant, il se forme en outre une matière résineuse jaune. L'acide sulfurique fumant le transforme en acide thymylsulfureux. Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse fait distiller une huile inattaquable, comme le cymène, par la potasse.

On obtient le cymène en distillant partiellement l'essence de cumin ; mais il entraîne toujours une assez grande quantité de *cuminol*, ou hydrure de cumyle, quoique ce dernier soit moins volatil ; pour les séparer, on rectifie les premiers produits de la distillation sur de la potasse fondue, qui est sans action sur le cymène, lequel distille seul, tandis que le cuminol forme un cuminate de potasse, qui reste dans la cornue.

On peut obtenir aussi le cymène en distillant le camphre des laurinées avec de l'acide phosphorique anhydre, ou mieux avec du chlorure de zinc fondu. On opère dans une cornue tubulée, on ajoute le camphre par petites portions quand le chlorure est devenu pâteux ; la cornue doit avoir une capacité relativement assez considérable, parce que la matière se boursoufle ; la masse noircit, le cymène distille en entraînant un peu de camphre, dont on le débarrasse en le rectifiant sur du chlorure de zinc. Le cymène ainsi obtenu n'a pas l'odeur agréable de citron qui provient de l'essence, mais

Digitized by Google

on peut la lui donner en le traitant à chaud par l'acide sulfurique concentré, dont on le sépare ensuite en ajoutant de l'eau.

THYMOL, ou HYDRATE D'OXYDE DE THYMYLE, $C^{20} H^{14} O^{2}$ ou $C^{20} H^{13} O, HO$.

Le thymol se trouve en grande quantité dans l'essence de thym, où il se dépose en cristaux prismatiques rhomboïdaux obliques, incolores, d'une odeur agréable de thym; sa saveur est poivrée et piquante; il fond à + 44° et distille sans altération à + 230°. Le thymol est à peine soluble dans l'eau, qui ne le précipite pas cependant de sa dissolution alcoolique; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther : il est sans action sur la teinture du tournesol. Le chlore l'attaque fortement.

L'acide nitrique résinifie le thymol, en produisant une vive réaction; l'acide sulfurique le dissout : en chauffant doucement il se forme de l'acide thymylsulfurique. L'acide phosphorique anhydre le convertit en un carbure d'hydrogène liquide, qui bout à + 180°, et auquel on donne pour formule $C^{20} H^{12}$. La potasse et la soude caustiques le dissolvent à une douce chaleur. Traité par un mélange d'acide sulfurique et d'oxyde de manganèse, ou par de l'acide chromique, la matière s'échauffe; on entretient la chaleur par quelques charbons : il distille de l'eau contenant de l'acide formique et un liquide huileux, d'un jaune orangé, qui se solidifie après peu de temps. Ce dernier produit, qu'on nomme *thymoïle*, a pour formule $C^{24} H^{16} O^{4}$; il est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool, dans lequel il cristallise en lames brillantes, d'un jaune orangé, d'une odeur d'iode, très-solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à + 48°, et donnant des vapeurs à + 100°. Quand on le distille, la température s'élève rapidement à + 235° : une partie se sublime, le reste se décompose en laissant une matière huileuse, d'un rouge foncé, qui se solidifie par le refroidissement, devient d'une belle couleur violette et présente des reflets irrisés.

Lorsqu'on fait agir pendant longtemps de l'acide sulfureux sur le thymoïle, il s'y fixe 2 équivalents d'hydrogène, et l'on obtient un nouveau composé, dont la formule est $C^{24} H^{18} O^{4}$, et qu'on nomme *thymoïlol;* il est un peu soluble dans l'eau à chaud, il l'est davantage dans l'alcool : par le refroidissement cette dissolution le laisse déposer en prismes incolores. Le thymoïlol mis à chaud avec son

Digitized by Google

poids de thymoïle se combine avec lui ; le produit devient rouge, et par le refroidissement il donne des prismes violets ayant des reflets bronzés.

ESSENCE DE CARVI.

L'essence de carvi est composée d'un isomère de l'essence de térébenthine, qu'on nomme *carvène*, et d'un isomère du thymol, qu'on nomme *carvol*. On les sépare au moyen de distillations fractionnées, le carvol ne bouillant qu'à + 230° au moins, tandis que le carvène bout vers + 180°. Le carvol forme avec l'acide sulfhydrique une combinaison qui cristallise facilement. M. Varrentrapp se sert de ce moyen pour le purifier. En faisant digérer les cristaux avec une dissolution alcoolique de potasse, on neutralise l'acide sulfurique ; on y ajoute ensuite de l'eau pour séparer le carvol.

CUMÈNE, $C^{18}H^{12}$ ou $C^{18}H^{11}, H$.

Le cumène est aussi nommé *cumol ;* Gerhardt le nomme *hydrure de cumyle*. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, plus léger que l'eau ; il bout à + 151°, et distille sans altération ; la densité de sa vapeur et de 3,96. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les essences.

L'acide nitrique fumant change par l'ébullition le cumène en *nitrocumène ;* c'est une huile pesante, qui se sépare quand on ajoute de l'eau ; sa formule est $C^{18}H^{11}(NO^4)$. Si l'on fait bouillir longtemps on obtient un produit cristallin, jaunâtre, soluble dans l'ammoniaque et un peu de *binitrocumène*, dont on produit une plus grande proportion en ajoutant de l'acide sulfurique fumant : sa formule est $C^{18}H^{10}(NO^4)^2$. Le produit cristallin, jaunâtre, dissous dans l'ammoniaque laisse précipiter de l'acide nitrobenzoïque. Si l'on agissait sur le cumène avec de l'acide nitrique un peu étendu d'eau, on aurait de l'acide benzoïque.

L'acide sulfurique, fumant, mêlé au moyen d'une baguette de verre avec la moitié de son poids de cumène, jusqu'à dissolution complète, se colore en brun ; cette couleur disparaît quand on étend d'eau ; il n'y a pas de réaction apparente : cependant il se produit un acide particulier, formant un sel soluble avec la baryte. On

Digitized by Google

appelle cet acide sulfocuménique : sa formule est $C^{18} H^{12}, 2 SO^2$.

On obtient le cumène en distillant 1 partie d'acide cuminique cristallisé avec 4 parties de baryte caustique. On le trouve dans l'huile du goudron de houille et dans le liquide huileux qui se sépare de l'esprit de bois brut quand on y ajoute de l'eau.

CUMIDINE, $C^{18} H^{13} N$.

La cumidine, qui est un homologue de l'aniline, est une huile incolore, qui jaunit promptement à l'air et a une odeur spéciale; sa saveur est brûlante; à +15° elle se solidifie, en cristallisant sous la forme de lames carrées; sa densité est de 0,9526; elle bout à + 225°; sa vapeur brûle avec une flamme jaunâtre fuligineuse. La cumidine est à peine soluble dans l'eau; quoique ce soit un alcali, elle est sans action sur les papiers de tournesol rouge et de curcuma; elle colore le bois de pin comme l'aniline, mais ne se colore pas, comme elle, par les hypochlorites; elle est très-soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, les huiles, et dans la solution aqueuse d'acide sulfhydrique.

Le brome agit vivement sur la cumidine : il se dégage de l'acide bromhydrique, et la matière se solidifie. L'acide nitrique la dissout en se colorant en pourpre; l'eau y forme un précipité floconneux.

La solution aqueuse de cumidine précipite les sels de peroxyde de fer, et non ceux de zinc et d'alumine.

La cumidine forme des sels solubles dans l'eau, et surtout dans l'alcool : quelques-uns sont cristallisables; ils sont incolores quand ils sont récemment préparés, mais ils rougissent peu à peu par leur contact avec l'air : les cristaux sont anhydres, les dissolutions ont une réaction acide.

On obtient la cumidine en traitant une solution alcoolique de nitrocumène par le gaz ammoniac, puis par d'hydrogène sulfuré; il se dépose du soufre, l'odeur d'acide sulfhydrique disparaît. On recommence ce dernier traitement jusqu'à ce que l'odeur persiste. On distille alors pour chasser l'alcool et le sulfhydrate d'ammoniaque; on sature le résidu par l'acide chlorhydrique, et l'on concentre pour faire cristalliser; puis l'on dissout les cristaux pour les décomposer par la potasse.

Digitized by Google

NITROCUMIDINE, $C^{18} H^{12} (NO^4) N$.

La nitrocumidine cristallise en écailles jaunâtres, fusibles un peu au-dessous de + 100° : elle se prend en une masse radiée par le refroidissement; à la distillation elle se sublime, mais une petite partie se décompose ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; elle agit faiblement sur les papiers réactifs; elle forme des sels parfaitement neutres avec tous les acides; presque tous sont cristallisables; leurs dissolutions s'altèrent à l'air, et deviennent d'un bleu verdâtre.

On obtient la nitrocumidine en traitant le binitrocumène par le sulfhydrate d'ammoniaque.

CUMYLE, $C^{20} H^{11} O^2$.

Le cumyle est un liquide oléagineux très-épais, plus pesant que l'eau; il répand une odeur de géranium quand on le chauffe; il se solidifie à — 15°, devient transparent, et ne présente aucun aspect cristallin ; il bout à + 300° environ, en se décomposant : il donne alors de l'acide cuminique et quelques autres produits; sa vapeur brûle avec une flamme fuligineuse. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool bouillant.

L'acide nitrique fumant le dissout; si l'on ajoute de l'eau, il se forme un précipité mou, jaunâtre, résineux; par le refroidissement, la liqueur aqueuse laisse déposer des flocons d'acide cuminique.

Chauffé avec de l'hydrate de potasse, le cumyle donne du cuminate de potasse et du cuminol.

On obtient le cumyle en traitant le chlorure de cumyle par le cumylure de potassium.

CUMINOL, HYDRURE DE CUMYLE, $C^{20} H^{12} O^2$ ou $C^{20} H^{11} O^2, H$.

Le cuminol est un liquide incolore ou un peu jaunâtre ; il a une forte odeur de cumin, une saveur âcre et brûlante; il bout à + 220°, la densité de sa vapeur est de 5,24.

Le chlore et le brome secs l'attaquent, en donnant le *chlorocuminol*, $C^{20} H^{11} Cl O^2$, liquide jaunâtre, plus pesant que l'eau, d'une

Digitized by Google

odeur très-forte : l'air humide l'altère rapidement, en produisant des acides cuminique et chlorhydrique. Par la distillation sèche il se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique ; il distille une huile particulière : il reste du charbon.

Le *bromocuminol*, $C^{20} H^{11} Br O^2$, est une huile pesante, jaune, d'une odeur très-forte.

Le chlore humide, l'acide nitrique, et l'acide chromique changent le cuminol en acide cuminique, lequel se produit aussi quand on le fait bouillir au contact de l'air.

Le potassium le change en cumylure de potassium ; la potasse donne par l'ébullition du cuminate de potasse.

Le perchlorure de phosphore agit vivement sur le cuminol : il se forme une huile plus dense que l'eau, qui bout à + 260° ; pendant la réaction il se forme de l'oxychlorure de phosphore, le cuminol perd son oxygène, et prend la formule $C^{20} H^{12} Cl^2$: on nomme ce composé *chlorocumol*. Le sulfhydrate d'ammoniaque attaque aussi le cuminol; l'oxygène est alors remplacé par du soufre : le produit résineux qui en résulte est nommé *sulfocumol;* sa formule est $C^{20} H^{12} S^2$.

On extrait le cuminol de l'essence de cumin par la distillation fractionnée, au bain d'huile, à + 200°, pour isoler le cumène; puis on change le récipient, et on achève la distillation en élevant la température et en faisant passer par la tubulure de la cornue un courant de gaz acide carbonique. On obtient plus facilement le cuminol en agitant l'essence de cumin avec une dissolution un peu concentrée de bisulfite alcalin, qui se combine avec le cuminol. Ce produit cristallise ; on isole les cristaux, qu'on distille avec un peu de potasse pour isoler le cuminol.

ACIDE CUMINIQUE ANHYDRE, $C^{20} H^{11} O^3$.

L'acide cuminique anhydre est une huile un peu colorée, épaisse, à peine odorante, insipide ; au bout de vingt-quatre heures l'huile se remplit de cristaux rhomboïdaux brillants : exposé à l'air humide, cet acide se change en acide cuminique hydraté, qui cristallise en lames.

On obtient l'acide cuminique anhydre en faisant réagir le chlorure de cumyle sur le cuminate de soude ; le produit de cette réaction est une masse sirupeuse ; on enlève le chlorure de sodium par l'eau chaude, puis on dissout dans l'éther.

Digitized by Google

En remplaçant le chlorure de cumyle par le chlorure d'acétyle, on obtient l'acétate de cumyle, $C^{20} H^{14} O^3$, $C^4 H^3 O^3$, qui est une huile ayant l'odeur de vin de Malaga. On obtient par un moyen semblable l'œnanthylate et le benzoate de cumyle.

ACIDE CUMINIQUE HYDRATÉ, $C^{20} H^{12} O^4$, ou $C^{20} H^{11} O^3$, HO.

L'acide cuminique hydraté cristallise en lames incolores; il a une faible odeur de punaise, une saveur franchement acide; il fond un peu au-dessus de 100°, il bout à plus de 250°, et se sublime en belles aiguilles; sa vapeur est suffocante. Il est à peine soluble dans l'eau froide, mais l'eau chaude en dissout une certaine quantité; il est soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide nitrique fumant le change en acide *nitrocuminique*, $C^{20} H^{11} (NO^4) O^4$, qui cristallise en écailles jaunâtres. L'acide nitrique mêlé avec l'acide sulfurique le transforme en acide *binitrocuminique*, $C^{20} H^{10} (NO^4)^2 O^4$, qui cristallise en lames ayant un vif éclat.

Le perchlorure de phosphore change l'acide cuminique en *chlorure de cumyle*, $C^{20} H^{11} O^2$, Cl, liquide incolore très-mobile, dont la densité est de 1,07, qui bout à + 258°, et que l'air humide décompose en acides cuminique et chlorhydrique; le gaz ammoniac sec change le chlorure de cumyle en *cuminamide*, $C^{20} H^{13} N O^2$, qui cristallise en tables ou en aiguilles.

L'acide cuminique distillé avec de la baryte caustique se change en cumène et en acide carbonique, qui se combine avec la baryte :

$$C^{20} H^{12} O^4 + 2 BaO = C^{18} H^{12} + 2 (BaO, CO^2).$$

On obtient l'acide cuminique en versant goutte à goutte de l'essence du cumin sur de l'hydrate de potasse fondu : il se dégage de l'hydrogène ; on dissout le produit dans l'eau, et on sature la potasse par l'acide chlorhydrique; l'acide cuminique se sépare en flocons, qu'on reçoit sur un filtre; on les lave à l'eau froide, puis on les dissout dans l'alcool bouillant pour faire cristalliser l'acide.

CUMINATES.

La formule générale des cuminates est MO, $C^{20} H^{11} O^3$. Ceux des alcalis et des bases alcalinoterreuses sont solubles et cristallisables : on peut les obtenir directement; les autres sont généralement inso-

Digitized by Google

lubles. Le cuminate d'ammoniaque décomposé par la chaleur donne un produit cristallisable en tables ou en aiguilles, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; c'est la *cuminamide*, dont la formule est $C^{20} H^{13} N O^2$; le cuminate d'argent donne un carbure d'argent, $Ag^2 C$, par la calcination.

ÉTHER CUMINIQUE, $C^4 H^6 O, C^{20} H^{12} O^3$.

L'éther cuminique est un liquide incolore, qui a une odeur de pomme de reinette ; il est plus léger que l'eau ; il bout à + 240° ; la densité de sa vapeur est de 6,65 ; il brûle avec une flamme bleuâtre ; chauffé avec de la potasse, cet éther se décompose en donnant de l'alcool et du cuminate en potasse.

On obtient l'éther cuminique en faisant passer du gaz chlorhydrique sec dans une dissolution alcoolique d'acide cuminique jusqu'à ce qu'elle cesse d'en absorber : on distille au bain-marie, pour séparer l'alcool qui est en excès, puis on distille à feu nu : le produit lavé avec une dissolution de carbonate de soude, puis avec de l'eau, est ensuite distillé sur du massicot en poudre fine.

GLYCÉRINE, $C^6 H^8 O^6$.

La glycérine, que l'on nommait autrefois *principe doux* des huiles, fait partie de la composition des graisses, dans lesquelles elle est ordinairement combinée comme une base avec les acides qu'on en extrait par les divers procédés que nous avons décrits. Elle a servi de point de départ pour la formation d'une suite de composés qui se comportent comme des alcools polyatomiques, qu'on a nommés *glycols*. C'est pour cette raison qu'on a cru devoir la renvoyer à cette place. Elle produit en effet un composé $C^6 H^4 O^2$, qu'on nomme *acroléine*, sorte d'aldéhyde, qui en se combinant avec deux équivalents d'oxygène donne l'acide oxylique, $C^6 H^4 O^4$, de même que l'alcool devient de l'aldéhyde, $C^4 H^4 O^2$, puis de l'acétique, $C^4 H^4 O^4$. Les travaux de beaucoup de chimistes, mais principalement ceux de M. Wurtz, ont fait connaître un grand nombre de glycols et de leurs combinaisons, dont nous nous bornerons à citer les plus importantes.

La glycérine est un liquide sirupeux, souvent un peu jaunâtre,

Digitized by Google

qu'on peut cependant obtenir parfaitement incolore ; elle est inodore ; sa saveur est un peu sucrée ; sa densité est de 1,28 à + 15° ; elle est soluble en toutes proportions dans l'eau ; elle est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; elle absorbe rapidement l'humidité de l'air.

La chaleur décompose la glycérine, qui donne à la distillation des gaz combustibles, de l'acide acétique et de l'acroléine ; on peut néanmoins la distiller sans altération en opérant sur une très-petite quantité.

La glycérine, qui humecte du noir de platine, absorbe l'oxygène de l'air en s'échauffant ; en faisant l'opération sous le mercure avec de l'oxygène, ce gaz est rapidement absorbé : dans les deux cas il se forme un acide cristallisable, non volatil, qui réduit à chaud les sels de mercure et d'argent. Si on laisse encore agir de la même façon l'oxygène, cet acide finit par se convertir en acide carbonique (Redtenbacher, *Ann. der. Chem. u. Pharm.*, t. LVII, p. 174).

La glycérine dissout une petite quantité d'oxyde de plomb et tous les sels déliquescents.

La glycérine introduite dans un flacon plein de chlore gazeux donne au bout de quelques mois un liquide sirupeux : le flacon contient de l'acide chlorhydrique ; si l'on traite le liquide par l'eau, il s'en sépare des flocons blancs d'une odeur désagréable, dont la saveur est âcre et amère.

Le brome se dissout en grande quantité dans la glycérine, en produisant de la chaleur ; si l'on ajoute ensuite de l'eau, cette eau produit un précipité oléagineux, pesant, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. M. Pelouze lui donne pour formule $C^{12} H^{11} Br^{3} O^{19}$. L'iode se dissout dans la glycérine sans produire aucune réaction.

La plupart des acides forment avec la glycérine des combinaisons que Gerhardt a proposé de nommer glycérides, ou sels de glycérine, et aussi des acides copulés, tels que les acides sulfoglycérique, phosphoglycérique, tartroglycérique. Les combinaisons avec les acides gras sont, comme cela a été démontré, les huiles et les graisses.

L'acide nitrique concentré attaque vivement la glycérine en donnant de l'acide carbonique et de l'acide oxalique ; quand on ajoute de la glycérine goutte à goutte à un mélange à volumes égaux d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés, en refroidissant

Digitized by Google

le liquide on obtient une huile pesante, d'une odeur très-agréable, un peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, très-peu stable, car elle se décompose même dans le vide; si on la chauffe elle détonne. Ce composé, qu'on nomme *nitroglycérine* ou *glycérine trinitrée*, a pour formule $C^6 H^5 (NO^4)^3 O^6$.

Si au lieu de volumes égaux des deux acides on prend 2 parties d'acide sulfurique et 1 d'acide nitrique, en refroidissant à — 15°, et si l'on ajoute ensuite de l'eau, on précipite une huile jaunâtre aromatique d'une saveur sucrée, mais dont la plus petite quantité mise sur la langue cause, selon M. Soburo, une migraine pendant plusieurs heures.

Le perchlorure de phosphore agit sur la glycérine en produisant beaucoup de chaleur : le mélange devient gluant, et durcit en se refroidissant; le carbonate de soude en dissolution aqueuse en sépare une matière qui a l'aspect de la silice hydratée.

La glycérine en dissolution très-étendue traitée par de la levûre de bierre bien lavée, et abandonnée pendant plusieurs mois au contact de l'air à une température qui ne soit pas inférieure à + 20°, se décompose en dégageant très-peu de gaz; il se forme beaucoup d'acide propionique, qui peut être représenté par de la glycérine moins 2 équivalents d'eau. Ce serait donc un simple dédoublement comme celui de l'alcool en gaz oléfiant et 2 équivalents d'eau, et non pas une réduction s'il ne se produisait que cet acide; mais (Redtenbacher, *mémoire cité plus haut*) il se forme aussi de petites quantités d'acide acétique et d'acide formique.

Quand on fait réagir pendant vingt-quatre heures à + 100° sur la glycérine un mélange d'éther bromhydrique et de potasse, on obtient la diéthyline, dont la formule est $C^{16} H^{14} O^6$.

On a vu t. V, page 369, que si l'on fait chauffer une dissolution d'acide oxalique avec de la glycérine, on change cet acide en acide formique.

La glycérine est employée en médecine : on s'en sert pour l'appliquer sur les brûlures; mais je sais par une fâcheuse expérience que souvent elle cause des douleurs insupportables; elle est aussi employée pour les affections de la peau.

La glycérine s'obtient toujours en saponifiant les huiles ou les graisses; dans les laboratoires, on l'obtient en employant parties égales de massicot en poudre fine et d'huile d'olive : on chauffe avec de l'eau dans une bassine de cuivre, en remplaçant par de l'eau chaude celle qui s'évapore pendant l'ébullition, et l'on agite sans interruption, afin d'empêcher la matière de s'altérer en s'attachant au

Digitized by Google

fond de la bassine. Quand l'emplâtre est fait, on ajoute de l'eau chaude, on décante, on filtre la liqueur, dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'oxyde de plomb que la glycérine tient en dissolution ; on filtre pour évaporer d'abord à feu nu, puis au bain-marie.

La fabrication des acides gras par la chaux donne comme produit accessoire de grandes quantités de glycérine, qui reste en dissolution dans l'eau dont le savon calcaire s'est séparé; on évapore cette eau à consistance sirupeuse; on vérifie si la liqueur est acide : dans ce cas on doit y ajouter un peu de carbonate de chaux pur et en poudre fine ou un peu de carbonate de soude pur; puis on la chauffe dans une capsule jusqu'à + 120°. Pour achever de chasser l'eau, on laisse refroidir le liquide, qui est sous forme d'un sirop plus ou moins brun, et on le traite par l'alcool à 90° ; on agite dans un flacon bouché : l'alcool sépare les sulfates et les carbonates, et on laisse déposer; enfin, l'on filtre le liquide et l'on chasse l'alcool par la distillation au bain-marie.

La glycérine qui reste est brune; on la dissout dans l'eau, à laquelle on ajoute de l'oxyde de plomb hydraté; on agite pendant quelque temps : l'oxyde de plomb se combine avec un acide particulier, et produit un sel basique insoluble, qu'on sépare en filtrant : on traite la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré pour séparer le plomb, on fait bouillir pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique, puis on décolore par le charbon animal, et l'on concentre dans le vide.

Enfin, M. Rochleder (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LIX, p. 260) a montré qu'on peut facilement retirer la glycérine des huiles au moyen de l'acide chlorhydrique; voici comment on opère : On dissout l'huile de ricin dans l'alcool absolu, on chauffe légèrement, et l'on fait passer à travers la dissolution un courant de gaz chlore sec, jusqu'à ce que ce gaz ne soit plus absorbé. On agite alors avec de l'eau distillée, on laisse reposer l'émulsion, qui se partage en deux couches, on décante au moyen d'un siphon la liqueur aqueuse qui est en dessous, et au-dessus de laquelle s'est réunie une couche huileuse, composée des acides gras. La dissolution aqueuse, très-acide, est évaporée au bain-marie, pour chasser l'acide chlorhydrique; on traite par l'éther le liquide sirupeux qui reste, afin de dissoudre les éthers des acides gras qui se sont formés ainsi qu'une combinaison particulière, qu'on nomme *chlorhydrine :* cette dissolution, plus légère que la glycérine, est séparée par décantation; on lave une fois la glycérine à l'éther, et l'on chauffe au bain-marie pour chasser l'é-

Digitized by Google

ther qui reste après une dernière décantation. Cette glycérine retient un peu d'acide chlorhydrique; on l'agite avec un peu d'oxyde d'argent, puis on ajoute de l'eau; on agite encore, on filtre de nouveau et l'on concentre. La glycérine ainsi préparée est pure.

CHLORHYDRINE, $C^6H^7ClO^4$.

On nomme aussi cette combinaison chlorhydrate de glycérine, en supposant que cette substance a perdu deux équivalents d'eau, et on la représente alors par la formule $C^6 H^6 O^4$, H Cl. La chlorhydrine est une huile d'une odeur éthérée, d'une saveur d'abord sucrée, mais qui devient piquante; elle bout à + 227°. Elle se dissout dans l'eau et l'éther; elle est neutre; on peut la saponifier au moyen de l'oxyde de plomb : on remet ainsi la glycérine en liberté.

ACIDE SULFOGLYCÉRIQUE, $C^6 H^8 O^6$, 2 SO^3.

L'acide sulfoglycérique est liquide, incolore, inodore; sa saveur est fortement acide; il décompose les carbonates; il forme des sels, qui sont tous solubles dans l'eau; leur formule est MO, $C^6 H^7 O^5$ 2 SO^3. L'acide sulfoglycérique et les sulfoglycérates sont extrêmement instables.

On obtient l'acide sulfoglycérique en mêlant 7 parties de glycérine avec 2 d'acide sulfurique à 66° de Baumé; la température s'élève, le mélange ne se colore pas : au bout de quelque temps on ajoute de l'eau, après avoir refroidi, et l'on sature au moyen d'un lait de chaux; on filtre, on évapore à consistance sirupeuse, puis on refroidit : le sulfoglycérate de chaux cristallise alors; on dissout les cristaux, l'on décompose par l'acide oxalique, et l'on filtre pour séparer l'oxalate de chaux. On ne peut concentrer que difficilement cet acide, même dans le vide à quelques degrés au-dessus de zéro, car il se dédouble en acide sulfurique et en glycérine. On voit donc qu'il offre encore moins de stabilité que l'acide sulfovinique, avec lequel il a tant d'analogie.

ACIDE PHOSPHOGLYCÉRIQUE, $C^6 H^8 O^6$, HO, PO^5.

L'acide phosphoglycérique se trouve tout formé dans le jaune d'œuf et dans la matière cérébrale; c'est un liquide incolore, in-

Digitized by Google

cristallisable, inodore, très-acide, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cet acide est beaucoup plus stable que le précédent; il forme des sels assez stables, qui sont presque tous solubles, et dont la formule générale est $(MO)^2, C^6 H^7 O^5, PO^5$; celui de chaux est peu soluble, celui de plomb est insoluble.

On obtient l'acide phosphoglycérique en mêlant la glycérine avec de l'acide phosphorique solide, anhydre ou monohydraté : la température s'élève au delà de + 100°; après quelque temps on étend d'eau, on neutralise par du carbonate de baryte, on filtre pour séparer le phosphate de baryte, et l'on précipite exactement la baryte du phosphoglycérate par l'acide sulfurique.

On peut retirer l'acide phosphoglycérique du jaune d'œuf au moyen du procédé indiqué par M. Gobley. On dessèche les jaunes d'œuf autant que possible à l'étuve, puis on les épuise par l'éther bouillant et l'on filtre; par distillation au bain-marie, l'éther s'évapore en partie, on filtre le résidu encore chaud, afin que l'huile puisse passer au moins en grande partie à travers le filtre, sur lequel il reste une matière visqueuse, qu'à plusieurs reprises on presse entre plusieurs doubles de papier à filtre pour enlever l'huile qui reste. La matière visqueuse est alors agitée pendant vingt-quatre heures avec une faible dissolution de potasse caustique; on chauffe au bain-marie, on décompose à chaud par l'acide acétique, qui produit un précipité que l'on sépare en filtrant, on ajoute à la liqueur claire un excès d'acétate de plomb, qui donne un précipité de phosphoglycérate, qu'on lave par décantation, pour le décomposer ensuite par un courant de gaz sulfurique, puis on filtre.

Le produit contient un peu d'acide chlorhydrique, qu'on sépare en agitant avec un peu d'oxyde d'argent; on filtre pour séparer le chlorure formé, on précipite par l'acide sulfhydrique l'oxyde d'argent qui a pu se dissoudre, et l'on filtre de nouveau. Mais l'acide phosphoglycérique retient du biphosphate de chaux, qu'il faut encore séparer en neutralisant exactement avec un lait de chaux, puis on filtre et l'on concentre. Pendant cette opération le phosphoglycérate, moins soluble à chaud, se dépose en lames nacrées, qu'on fait sécher entre des feuilles de papier à filtre : on les dissout ensuite pour séparer la chaux par l'acide oxalique.

ACIDE TARTROGLYCÉRIQUE.

Berzelius a obtenu l'acide tartroglycérique en chauffant à + 150° un mélange de glycérine et d'acide tartrique sec et en poudre à

Digitized by Google

équivalents égaux. L'acide tartroglycérique a pour formule $C^6 H^8 O^6$, $C^8 H^4 O^{10}$, 3HO. Il est sous la forme d'une masse molle, qu'on peut tirer en fils; il est inodore; sa saveur, franchement acide, est faible; il est hygrométrique, et forme un sirop inaltérable à l'air, soluble dans l'eau; la dissolution étendue se décompose en glycérine et en acide tartrique : si l'on chauffe, la séparation s'opère rapidement; il est soluble dans l'alcool et dans un mélange d'alcool et d'éther, et insoluble dans l'éther. L'acide tartroglycérique décompose les carbonates alcalins; les tartroglycérates sont à peine connus : ils sont insipides, et insolubles dans l'alcool.

L'acide acétique se comporte avec la glycérine comme l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire qu'il ne donne pas un acide conjugué, mais deux composés particuliers, auxquels on donne les noms d'*acétine* et *d'acétidine*.

ACÉTINE, $C^{10} H^{10} O^5$.

L'acétine est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante, qu'on obtient en chauffant à + 100° un mélange de glycérine et d'acide acétique; on sature la liqueur de gaz chlorhydrique à cette température : l'acétine ne se forme qu'après quelques jours de repos.

M. Schweizer croit avoir trouvé ce composé dans l'huile de fusain (*evonymus europæus*). On pense qu'elle existe aussi dans les huiles de foie de morue, de raie, etc., qui donnent de l'acide acétique quand on les saponifie.

ACÉTIDINE, $C^{10} H^9 O^7$.

L'acétidine est une huile incolore, dont l'odeur ressemble à celle de l'éther acétique; sa saveur est sucrée, puis piquante et éthérée; sa densité est de 1,184 : elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'acide chlorhydrique décompose en glycérine et éther acétique l'acétidine en dissolution alcoolique; traitée par la baryte, cette dissolution reproduit de la glycérine et de l'acétate de baryte.

Quand on chauffe à + 200° un mélange de glycérine et d'acide acétique, on obtient de l'acétidine, pourvu que l'un des deux corps soit en excès.

Digitized by Google

Avec l'acide butyrique et la glycérine, M. Berthelot a obtenu trois composés, qu'il nomme *monobutyrine*, $C^{14} H^{14} O^{8}$; *dibutyrine*, $C^{22} H^{33} O^{12}$, et *butyridine*, $C^{14} H^{13} O^{7}$.

La première de ces subtances est une huile neutre, odorante, d'une saveur amère, pesant 1,09, et se produisant, même à la température ordinaire et jusqu'à + 200° exclusivement, par un mélange d'acide butyrique et d'un excès de glycérine.

La seconde de ces substances est aussi une huile neutre, pesant 1,08, volatile sans décomposition à + 300°, un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther : on l'obtient en chauffant à + 275° le mélange ci-dessus.

Enfin, la butyridine, huile également neutre, peu épaisse, d'une odeur désagréable, est le résultat d'un mélange de 1 partie de glycérine et 4 d'acide butyrique chauffé à + 200°. La butyridine est soluble dans une solution de carbonate de soude. L'ammoniaque la change en butyramide.

M. Berthelot a obtenu aussi la *valérine*, ou valérate de glycérine, la *benzoïcine*, ou benzoate de glycérine, et la *camphorine*, ou camphorate de glycérine.

ACROLÉINE, $C^{6} H^{4} O^{2}$.

L'acroléine est un liquide incolore, très-réfringent, dont la saveur est brûlante ; sa vapeur produit une irritation des plus énergiques sur les yeux et les organes respiratoires : cependant, quand l'acroléine est très-étendue d'eau son odeur est un peu aromatique ; sa densité est plus faible que celle de l'eau : elle bout à + 52° ; la densité de sa vapeur est de 1,897 ; elle brûle avec une flamme claire et fuligineuse ; elle est un peu soluble dans l'eau : la dissolution est neutre, mais au contact de l'air elle devient promptement acide ; elle est très-soluble dans l'éther. L'acroléine est peu stable ; conservée dans un flacon bouché, elle se décompose en une matière floconneuse, blanche, qui par la dessiccation se réduit en une poudre amorphe, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, les acides, les alcalis, les essences, etc., et que M. Redtenbacher, qui lui donne pour formule $C^{10} H^{7} O^{4}$, nomme *disacryle*. L'acroléine produit aussi dans ce cas une résine, qui se réduit en poudre blanche, fond à + 100°, est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther : ces dissolutions rougissent le tournesol et sont précipitées par l'eau

Digitized by Google

M. Redtenbacher donne pour formule à cette résine $C^{20} H^{13} O^{6}$.

L'acroléine se solidifie, et quelquefois presque aussitôt qu'elle a été obtenue; sous l'eau elle s'altère en produisant des acides acrylique, formique et principalement acétique, qui restent tous en dissolution.

On obtient l'acroléine en distillant, dans une cornue d'une grande capacité relative, un mélange de glycérine et de bisulfate de potasse ou d'acide phosphorique anhydre; le récipient doit être fortement refroidi et terminé par un tube pour conduire les vapeurs non condensées dans une cheminée tirant bien, ou sur de l'oxyde d'argent, afin de préserver les yeux de son action irritante.

Le produit obtenu est composé d'une couche aqueuse contenant des acides et au-dessus de laquelle se trouve une autre couche huileuse, qui est l'acroléine. On met en digestion avec de l'oxyde de plomb, et on agite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide. On chauffe alors au bain-marie pour distiller l'acroléine, qu'on rectifie ensuite sur du chlorure de calcium, afin de l'obtenir anhydre. Dans ces différentes opérations il faut prendre les plus grandes précautions pour se préserver de l'action des vapeurs qui ne se condenseraient pas; et comme l'acroléine est très-facilement oxydable, il faut rectifier dans un courant de gaz acide carbonique.

ACIDE ACRYLIQUE, $C^{6} H^{4} O^{4}$ ou $C^{6} H^{3} O^{3}$, HO.

L'acide acrylique est un liquide d'une odeur agréable, acide et un peu empyreumatique, qui rappelle celle du vinaigre de bois; sa saveur est franchement acide; il bout à une température supérieure à + 100° et distille sans altération. L'acide nitrique et la plupart des agents oxydants énergiques le transforment en acide acétique et en acide formique, en perdant 2 équivalents d'eau et 2 d'oxygène.

Quand on chauffe doucement l'acide acrylique avec les alcalis hydratés, il subit la même transformation. Cette transformation ne s'opère à froid que par un contact prolongé.

On obtient cet acide en mettant l'acroléine en contact avec de l'oxyde d'argent en excès : l'odeur d'acroléine disparaît promptement, une partie de l'oxyde d'argent est réduite, et l'acrylate d'argent reste en dissolution : on filtre et l'on précipite l'argent par

Digitized by Google

l'acide sulfhydrique, en entourant le vase de glace quand on opère sur l'acrylate d'argent desséché avec le gaz sec, parce que la vivacité de la réaction pourrait produire une explosion, qui résulterait de la décomposition de l'acide; on ne chauffe que quand l'opération est terminée, pour distiller l'acide acrylique.

ACRYLATES.

Les acrylates sont solubles; leur formule générale est $MO, C^6 H^3 O^3$. Ils présentent une grande analogie avec les acétates et les formiates. Ils sont tous solubles, mais celui d'argent l'est peu à froid. Les acrylates des alcalis sont cristallisables. La préparation de l'acrylate d'argent, qui est le plus important de ces sels, puisque c'est par lui qu'on peut obtenir l'acide acrylique pur, présente quelques difficultés. On rectifie sur du chlorure de calcium les huiles volatiles provenant de la distillation des graisses, en recueillant à part celles qui passent entre + 40° et + 60°; on les rectifie, on met de l'oxyde d'argent dans une petite cornue tubulée, à laquelle on adapte un récipient fortement refroidi pour condenser l'acroléine qui échappe à la réaction, afin de la replacer sur l'oxyde d'argent jusqu'à ce que l'odeur d'acroléine ait tout à fait disparu; on verse alors de l'eau dans la cornue, et l'on chauffe pour distiller les huiles qui étaient mêlées avec l'acroléine; on filtre la liqueur bouillante pour faire cristalliser l'acrylate d'argent à l'abri de la lumière, qui le décompose rapidement; on le purifie par plusieurs cristallisations : il est en aiguilles blanches, soyeuses, flexibles, anhydres, qu'on dessèche dans l'obscurité et dans le vide. Ce sel se décompose avec une faible détonation quand on le chauffe un peu au-dessus de 100°, et il produit alors une vapeur jaune : il reste un carbure d'argent volumineux.

GLYCOLS.

M. Berthelot a démontré que la glycérine n'est saturée complétement que par 3 équivalents d'un acide monobasique avec élimination de 6 équivalents d'eau et qu'elle doit être considérée comme un alcool triatomique, ainsi que nous le verrons plus loin. M. Wurtz, interprétant les résultats obtenus par MM. Chevreul, Lecanu, Gmelin et Duffy, et remarquant que les alcools ordinaires s'éthérifient en se combinant avec un seul équivalent d'acide et élimination de 2 équivalents d'eau, a pensé qu'entre la glycérine et les alcools ordinaires il devait exister des alcools d'un autre ordre, qui ne pou-

Digitized by Google

vaient être éthérifiés qu'en se combinant avec 2 équivalents d'un acide monobasique en éliminant 4 équivalents d'eau.

Les résultats des expériences de ce chimiste ont confirmé son opinion; il a obtenu entre les alcools ordinaires et la glycérine une série de corps intermédiaires, qu'il considère comme des *alcools diatomiques*, et auxquels il a donné le nom de *glycols*.

Les premiers qui aient été obtenus sont le *glycol* ordinaire, dont la formule est $C^4 H^6 O^4$; le *propylglycol*, $C^6 H^8 O^4$; le *butylglycol*, $C^8 H^{10} O^4$; l'*amylglycol*, $C^{10} H^{12} O^4$.

Tous ces produits ont été obtenus en faisant réagir l'acétate d'argent sur les iodures ou bromures d'éthylène, de propylène, de butylène, et d'amylène.

GLYCOL.

Le glycol est un liquide un peu visqueux, incolore, inodore, d'une saveur sucrée : sa densité à 0° est de 1,125; il bout vers + 197°; la densité de sa vapeur est de 2,146, en prenant 2 vol. de vapeur pour l'équivalent; il distille sans altération. Le mélange d'acide carbonique solide et d'éther lui donne seulement une consistance épaisse, sans le solidifier.

Le glycol est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, mais insoluble dans l'éther.

Le glycol avec lequel on humecte le noir de platine s'échauffe fortement : il se forme des vapeurs blanches, le platine rougit, le glycol disparaît rapidement, et il se dégage des produits volatils contenant surtout de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau. Si l'on mêle le noir avec de l'éponge de platine dans un matras à fond plat, et si après l'avoir humecté avec le glycol on adapte au col un bouchon muni d'un tube effilé, l'air ne se renouvelant que par diffusion, la matière devient très-acide au bout de huit ou dix jours, à cause de l'acide glycolique qui s'est produit. La formule de l'acide glycolique est $C^4 H^3 H^5$; il forme des cristaux lamellaires; il est monobasique. L'acide glycolique peut aussi s'obtenir par l'acide nitrique; on dissout le glycol dans deux fois son volume d'eau, on l'introduit dans une éprouvette à pied très-étroite, puis au moyen d'un entonnoir effilé on fait couler au-dessous une couche d'eau, ensuite de l'acide nitrique ordinaire occupant le même volume que le glycol étendu; on retire l'entonnoir avec précaution pour ne pas mêler les couches : le mélange s'opère lentement par diffusion, la liqueur se colore en bleu, et il se dégage de l'acide carbonique et du

Digitized by Google

bioxyde d'azote. Au bout de quelques jours l'action cesse : il y a de l'acide oxalique produit.

Le chlore agit lentement et faiblement sur le glycol à la lumière diffuse et à froid ; mais si l'on chauffe, la réaction devient vive, et l'on obtient des produits chlorés par substitution qui n'entrent en ébullition qu'à des températures élevées ; le gaz chlorhydrique est absorbé par le glycol. Si l'on chauffe au bain-marie ce mélange dans un tube scellé, on ne retrouve plus d'acide chlorhydrique ; en saturant de nouveau et à plusieurs reprises avec le même gaz et chauffant de même on obtient le *glycol monochlorhydrique*, $C^4 H^5 Cl O^2$, liquide, incolore, qui bout à + 128.

L'acide sulfurique mêlé avec le glycol se colore à peine ; il y a une assez grande élévation de température, et il se forme un acide du même genre que l'acide sulfovinique. L'acide nitrique fumant réagit vivement en produisant de l'acide oxalique.

Le glycol dissout les hydrates de potasse, de soude et de chaux, le carbonate de potasse, les chlorures de potassium et de calcium ; le chlorure anhydre de zinc s'y dissout avec production de chaleur. Le perchlorure de mercure s'y dissout en si grande quantité à chaud que par le refroidissement la dissolution se prend en masse. Le glycol chauffé à + 250° avec l'hydrate de potasse récemment fondu dégage beaucoup de gaz hydrogène : le résidu contient de l'oxalate de potasse.

Le chlorure de zinc en agissant sur le glycol lui enlève 2 équivalents d'eau, et produit de l'aldéhyde.

On obtient le glycol par l'action de 1 équivalent de bromure ou d'iodure d'éthylène, $C^4 H^4 BC^2$ ou $C^4 H^4 I^2$, sur 2 équivalents d'acétate d'argent ($AgO, C^4 H^3 O^3$) : le bromure est plus certain et l'opération plus facile ; pour 100 de bromure d'éthylène il faut 180 d'acétate d'argent sec. On mêle les deux matières dans un mortier en y ajoutant assez d'acide acétique cristallisable pour en faire une pâte molle, qu'on introduit dans un matras à long col ; on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie : de cette manière la réaction s'opère lentement, mais complétement. Il reste 2 équivalents de bromure d'argent 2 (Ag Br), et l'équivalent d'une combinaison que M. Wurtz nomme *glycol diacétique*, $C^{12} H^{10} O^8$. Quand la réaction est achevée, on épuise le résidu par l'éther, on filtre, et l'on distille au bain-marie jusqu'à ce que l'éther soit entièrement chassé, puis on continue à feu nu : l'acide acétique passe d'abord, et la température s'élève rapidement ; on change le récipient pour recueillir le

Digitized by Google

glycol diacétique, qui distille en dernier, et contient encore un peu d'acide acétique; on purifie le glycol par distillation fractionnée.

Le glycol diacétique est un liquide incolore, dont la faible odeur acétique devient plus sensible par la chaleur ; sa densité est de 1,128, il bout entre + 186 et + 187°; il est un peu soluble dans l'eau, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Pour extraire le glycol on traite le glycol diacétique dans un ballon par la moitié de son poids d'hydrate de potasse récemment fondu et pulvérisé, qu'on n'ajoute que par parties, parce que pendant la réaction la température s'élève beaucoup; il est même nécessaire de plonger le ballon dans l'eau froide : le mélange se solidifie; on place alors le ballon dans un bain d'huile chauffé à + 300° au maximum, pour distiller le glycol isolé et la proportion, assez considérable, de glycol diacétique qui n'a pas été décomposé ; on traite le mélange distillé par une nouvelle quantité d'hydrate de potasse, jusqu'à ce qu'il y ait une faible réaction alcaline; on distille alors comme la première fois. Le produit n'est pas pur; il contient de l'eau, des huiles empyreumatiques, dont on le sépare au moyen d'une distillation à la température maximum de + 180°; dès que le thermomètre indique une température plus élevée on change le récipient, pour recueillir le glycol pur.

ÉTHER DU GLYCOL, OU OXYDE D'ÉTHYLÈNE.

L'éther simple du glycol correspond par sa formule à l'oxyde d'éthylène; sa formule est $C^4 H^4 O^2$: c'est donc un isomère de l'aldéhyde. Il s'obtient en traitant le glycol monochlorhydrique par une solution aqueuse de potasse; il se forme du chlorure de potassium et il se dégage une vapeur qui est inflammable et brûle comme le gaz oléfiant; on doit la condenser dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant et contenant quelques fragments de chlorure de calcium, qui sert à retenir l'eau qui passe en même temps, et sur lequel on le rectifie. L'oxyde d'éthylène bout à + 13°, 5 ; son isomère, l'aldéhyde, ne bout qu'à + 21°. M. Wurtz considère ce composé comme l'éther du glycol.

GLYCOL DIACÉTIQUE.

Le glycol diacétique n'est que l'éther acétique du glycol; on a vu sa préparation et ses propriétés principales. Si l'on traite 48 grammes de bromure d'éthylène par 90 de butyrate d'argent sec

Digitized by Google

auquel on ajoute une quantité suffisante d'acide butyrique pour en former une pâte qu'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie, épuisant ensuite le produit par l'éther, filtrant et procédant à une distillation fractionnée, l'éther distille d'abord, puis l'excès d'acide butyrique, enfin il passe un liquide qui bout vers + 240°. Ce liquide est incolore, d'une odeur butyrique; sa densité est 1,024; il est insoluble dans l'eau, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; sa formule est C^{20} H^{18} O^{8} : c'est l'éther glycol butyrique. On obtient par un procédé semblable le glycol dibenzoïque C^{32} H^{4} O^{8}, ou éther glycolbenzoïque, qui cristallise en prismes rhomboïdaux droits, brillants, incolores, fusibles à + 67°, et bout à une température un peu supérieure à celle de l'ébullition du mercure. La potasse en dissolution, même quand elle est étendue, le change en acide benzoïque et en glycol.

Le glycol distéarique s'obtient par le même procédé; il cristallise en petites paillettes brillantes, légères, fusibles à + 76° et ressemblant à la stéarine; sa formule est C^{76} H^{74} O^{8}.

PROPYLGLYCOL, C^{6} H^{8} O^{4}.

Le propylglycol est un liquide visqueux, incolore, inodore, d'une saveur sucrée; sa densité est de 1,051 à 0 degré; il bout à + 189° et distille sans altération; la densité de sa vapeur est de 2,596, pour 2 volumes.

Le propylglycol est insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool; il se dissout dans 73 fois son volume d'éther.

Par une oxydation lente le propylglycol se change en acides lactique et glycolique : la proportion d'acide lactique est d'autant plus grande que l'oxydation est plus lente. On parvient à ce double résultat en plaçant du noir de platine au fond d'un ballon dans lequel on fait ensuite passer un courant de gaz acide carbonique pour chasser l'air; on continue le courant de ce gaz pendant qu'on humecte le noir de platine avec une dissolution de propylglycol dans 6 fois son poids d'eau, qu'on fait couler rapidement par un tube à entonnoir. On bouche ensuite le ballon avec un bouchon traversé par un tube droit ouvert, par lequel l'air pénètre peu à peu; l'oxydation marche alors lentement, et au bout de huit ou dix jours l'opération est terminée. On ajoute de l'eau chaude, on filtre, on lave le noir de platine, on neutralise par la chaux et on évapore

Digitized by Google

presque à siccité pour traiter par l'alcool absolu, qui dissout le lactate de chaux et laisse le glycolate. On filtre, puis on sépare la chaux par l'acide oxalique pour obtenir l'acide lactique.

L'oxydation du propylglycol s'opère également par le permanganate de potasse, mais dans ce cas il se forme de l'acide acétique.

Les hydrates de potasse et de soude chauffés à + 250° avec le propylglycol en dégagent du gaz hydrogène pur; il se forme un oxalate alcalin.

Le perchlorure de phosphore exerce une action violente sur le propylglycol; il en résulte de l'oxychlorure de phosphore, du propylène et du gaz chlorhydrique :

$$C^6 H^8 O^4 + 2 P Cl^5 = 2 PO^2Cl^3 + C^6 H^6 Cl^2 + 2 HCl.$$

BUTYLGLYCOL, $C^8 H^{17} O^4$.

Le butylglycol est un liquide épais, inodore, dont la saveur est douce et aromatique; sa densité est de 1,048 à 0°; il bout à + 184°; la densité de sa vapeur est de 3,188. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther : ce dernier ne dissout que très-peu de glycol et de propylglycol.

L'acide nitrique attaque fortement le butylglycol, même quand il est étendu d'eau, et il le change en acide oxalique. Les hydrates de potasse et de soude réagissent sur le butylglycol en dégageant du gaz hydrogène; il reste un oxalate. L'opération se fait comme par le propylglycol, mais la décomposition s'opère plus difficilement.

On obtient le butylglycol en traitant le bromure de butylène par l'acétate d'argent et un peu d'acide acétique cristallisable; on chauffe au bain-marie, puis on épuise par l'éther, et on soumet la liqueur à une distillation fractionnée en recueillant à part ce qui passe au-dessus de + 140°. On traite ensuite ce produit par de l'hydrate de potasse fondu récemment et réduit en poudre fine, que l'on n'ajoute que peu à peu, la réaction étant très-vive; on distille et on renouvelle le traitement par la potasse pour détruire le butylglycol acétique qui s'y trouve, et on distille de nouveau.

BUTYLGLYCOL DIACÉTIQUE, $C^{16} H^{14} O^8$.

Le butylglycol diacétique est un liquide épais, inodore à froid, mais répandant à chaud une faible odeur acétique; il bout à + 200°,

Digitized by Google

il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther. Les alcalis le dédoublent en acide acétique et en butylglycol.

On obtient ce composé en traitant l'éther butylbromhydrique par l'acétate d'argent; on sépare le liquide acide du dépôt de bromure d'argent par distillation, puis on purifie le liquide obtenu par la distillation fractionnée, en changeant le récipient pour recueillir à part ce qui passe au-dessus de 190°; il faut ensuite le rectifier sur de l'acétate d'argent sec.

AMYLGLYCOL, $C^{10} H^{12} O^4$.

L'amylglycol est un liquide sirupeux, incolore, d'une saveur amère. Sa densité est de 0,987 à 0°; il bout à + 177°. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'amylglycol ne s'oxyde que lentement et difficilement en présence du noir de platine, et ne produit qu'une très-faible quantité d'un acide de la série lactique. L'acide nitrique monohydraté produit une réaction très-vive, d'où il résulte de l'acide butyllactique.

On prépare l'amylglycol de la même manière que le propylglycol, en remplaçant le bromure de butylène par le bromure d'amylène.

AMYLGLYCOL DIACÉTIQUE, $C^{18} H^{16} O^8$.

L'amylglycol diacétique est un liquide incolore, neutre, insoluble dans l'eau; il bout au-dessus de 200° : les alcalis le dédoublent en produisant de l'amylglycol et un acétate.

M. Wurtz a obtenu le glycol par la synthèse (*Comptes rendus*, novembre 1859, p. 813), au moyen de l'oxyde d'éthylène et de l'eau. On introduit ces deux corps dans un ballon très-fort, qu'on scelle à la lampe et qu'on chauffe pendant quelques jours. Il se produit du glycol et l'éther intermédiaire de M. Laurenço au moyen de la fixation de 4 équivalents d'eau sur 3 équivalents d'oxyde d'éthylène :

$$3 (C^4 H^4 O^2) + 4 HO = C^4 H^6 O^4 + C^8 H^{10} O^6.$$

Pendant la réaction une portion de l'oxyde d'éthylène forme avec

Digitized by Google

une partie du glycol produit un composé résultant de la combinaison de 2 équivalents d'oxyde d'éthylène avec 1 équivalent de glycol :

$$2\,(C^4\,H^4\,O^2) + C^4\,H^6\,O^4 = C^{12}\,H^{14}\,O^8.$$

M. Wurtz relie ces trois composés par des dénominations spéciales en partant du glycol, que l'on pourrait selon lui nommer *alcool éthylénique* ; le composé de M. Laurenço, $C^8\,H^{10}\,O^6$, serait l'*alcool diéthylénique*, et le dernier, $C^{12}\,H^{14}\,O^8$, l'*alcool triéthylénique*.

Cet habile chimiste fait un tableau comparatif entre les alcools ordinaires et les glycols correspondants, qui n'en diffèrent que par une proportion double d'oxygène :

Alcool vinique.	$C^4\,H^6\,O^2$,	Glycol.	$C^4\,H^6\,O^4$.
Alcool propylique. . .	$C^6\,H^8\,O^2$,	Propylglycol. . .	$C^6\,H^8\,O^4$.
Alcool butylique . . .	$C^8\,H^{10}\,O^2$,	Butylglycol . . .	$C^8\,H^{10}\,O^4$.
Alcool amylique . . .	$C^{10}H^{12}\,O^2$,	Amylglycol . . .	$C^{10}\,H^{12}\,O^4$.

Les glycols présentent cependant une différence très-remarquable avec les alcools ordinaires, dont les densités et les points d'ébullition s'élèvent en même temps que l'équivalent augmente, résultat que présentent aussi, à peu d'exception près, les éthers que produisent ces différents, alcools. Dans les glycols, au contraire, la densité et la température de leur ébullition diminuent quand leur équivalent augmente. Quoique les densités de leurs vapeurs augmentent, nous reproduisons ici le tableau que M. Wurtz en a fait dans son remarquable mémoire :

GLYCOLS.	COMPOSITION.	DENSITÉS à 0°.	DENSITÉS DES VAPEURS		POINTS D'ÉBULLITION.
			calculées.	trouvées.	
Glycol. . . .	$C^4\,H^6\,O^4$	1,125	2,146	2,164	197° à 197,5
Propylglycol.	$C^6\,H^8\,O^4$	1,051	2,631	2,596	188° à 189
Butylglycol. .	$C^8\,H^{10}\,O^4$	1,048	3,116	3,188	183° à 184
Amylglycol. .	$C^{10}H^{12}\,O^4$	0,987	»	»	177°

Mais cette singulière observation, qui est en opposition avec la loi presque générale d'après laquelle la densité et le point d'ébullition augmentent en même temps que l'équivalent, n'empêche pas l'analogie très-grande qui existe entre les alcools et les glycols.

Digitized by Google

Ainsi l'alcool ordinaire en s'oxydant en présence du noir de platine absorbe 2 équivalents d'oxygène et produit de l'acide acétique :

$$C^4 H^6 O^2 + O^2 = C^4 H^4 O^4 + 2HO.$$

De même le glycol dans ces conditions absorbe aussi 2 équivalents d'oxygène et produit l'acide glycolique :

$$C^4 H^6 O^4 + O^2 = C^4 H^4 O^6 + 2 HO.$$

Le sodium en agissant sur le glycol le transforme en glycol sodé avec dégagement d'hydrogène pur, comme l'alcool ordinaire, qui produit dans ce cas l'éthylate de soude.

Les hydrates alcalins dégagent de l'hydrogène pur et produisent de l'acide oxalique comme avec l'alcool.

Enfin, on connaît des composés qui se rattachent aux glycols et qui correspondent aux éthers simples et composés des alcools de la série $C^n H^{n+2} + {}^2 O^2$.

Nous nous bornerons à ces citations du mémoire de M. Wurtz ; elles suffisent pour faire connaître ces composés remarquables, les réactions au moyen desquelles on peut les obtenir, les composés acides et autres qui peuvent en dériver, et enfin pour déterminer la manière de les considérer.

Le glycol en s'oxydant par l'acide nitrique donne non-seulement des acides glycolique et oxalique, mais encore, selon M. H. Debus (*Proceeding of the royal Society*, t. II, p. 717, mars 1859), il donne de l'acide *glyoxylique* et un corps qui se comporte comme le *glyoxal*. Le glyoxal serait l'aldéide du glycol. Ce chimiste établit la série comparative suivante entre l'alcool vinique et le glycol :

Alcool.	Aldéhyde.	Acide nitrique.
$C^4 H^6 O^2$.	$C^4 H^4 O^2$.	$C^4 H^4 O^4$.
Glycol.	Glyoxal.	Acide oxalique.
$C^4 H^6 O^4$.	$C^4 H^2 O^4$.	$O^4 H^2 C^4$.

Il considère le glyoxal comme l'aldéhyde du glycol ; mais pour admettre cette comparaison il est nécessaire de grouper les formules de l'aldéhyde et du glyoxal de la manière suivante : $C^4 \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix} O^2$ et $C^4 \begin{matrix} H^2 \\ O^2 \end{matrix} O^2$. L'existence de ce glyoxal est encore hypothétique.

M. Maxwell Simpson a montré qu'on obtenait la *chloracétine du glycol* en traitant par le gaz chlorhydrique sec le glycol monoacétique chauffé à + 100°. Ce composé est liquide, oléagineux ;

Digitized by Google

il bout entre + 144 et + 146°. M. Maxwell lui donne pour formule $C^8 H^7 Gl O^4$.

Le butyrate d'argent change la chloracétine du glycol en butyracétate de glycol; l'argent s'empare du chlore, et l'on obtient un nouveau produit, que ce chimiste nomme *butyracétate de glycol*, qui a une saveur amère et piquante, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et bout entre + 208° et + 215°. Il est plus dense que l'eau; la potasse en dissolution bouillante ne le décompose que difficilement. Voici sa formule selon M. Maxwell :

$$\left.\begin{array}{l} C^4 H^4 \\ C^4 H^3 O^2 \\ C^8 H^7 O^2 \end{array}\right\} O^4 \text{ ou } C^{16} H^{14} O^8.$$

ALCOOLS POLYATOMIQUES.

L'examen de ces alcools est pris dans les publications des beaux travaux de M. Berthelot, dont on trouvera l'histoire complète dans le second volume de sa Chimie fondée sur la synthèse.

De même que les glycols sont des alcools diatoniques, la glycérine elle-même peut être considérée comme un alcool triatomique, et d'autres substances peuvent être regardées comme des alcools quadri, quinti, sexatomiques. Nous avons déjà vu en effet que lors de ses travaux sur les graisses M. Chevreul avait été conduit à les considérer comme des éthers dont la glycérine était la partie qui jouait le rôle de l'alcool dans les éthers ordinaires. Les travaux qu'un grand nombre de chimistes avaient faits postérieurement avaient confirmé cette manière de voir; ceux de M. Berthelot, résumés de tous les travaux précédents et les complétant de la manière la plus heureuse, ont montré que la glycérine était un véritable alcool, mais triatomique, ayant avec les alcools ordinaires les mêmes rapports que l'acide phosphorique avec l'acide nitrique.

En effet, quand on traite un éther composé par une base énergique, cette base s'empare de l'acide, et l'éther se combinant avec un équivalent d'eau reproduit l'alcool dont l'éther provenait; quand on traite un glycéride, comme une graisse, par un alcali ou même par une autre base énergique, les acides gras se combinent avec la base, et la glycérine se produit en fixant de même 2 équivalents d'eau. On pourrait tirer de cette combinaison avec 2 seuls équivalents d'eau que la glycérine, comme le glycol, est un alcool di-

Digitized by Google

atomique, mais plus loin on démontrera par ses combinaisons avec les acides qu'elle est triatomique.

Dans les combinaisons que forme la glycérine pour produire des éthers, les propriétés de l'acide et de la glycérine disparaissent, ou plutôt, comme le dit M. Berthelot, elles deviennent latentes de la même manière que dans les éthers des alcools ordinaires.

La glycérine se combine en trois proportions différentes avec les acides monobasiques, ce qui produit à M. Berthelot trois séries de ce genre : dans la première, la glycérine se combine avec 1 équivalent d'acide monobasique, et perd 2 équivalents d'eau ; ainsi, par exemple, la *monochlorhydrine*, qui a pour formule $C^6 H^7 Cl O^4$, est formée par l'union de 1 équivalent de glycérine, $C^6 H^8 O^6$, avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique, HCl, moins 2 équivalents d'eau, ou $H^2 O^2$. La même élimination d'eau a également lieu dans la production des combinaisons avec les oxacides; ainsi la *monobenzoïcine*, $C^{20} H^{12} O^8$, est produite par 1 équivalent de glycérine $C^6 H^8 O^6$ plus 1 équivalent d'acide benzoïque $C^{14} H^6 O^4$ moins 2 équivalents d'eau, ou $H^2 O^2$.

M. Berthelot nomme ces composés glycérides primaires du premier ordre, et les représente par la formule générale G + a — H, dans laquelle G représente la glycérine, *a* un acide quelconque, et H deux équivalents d'eau, ou $H^2 O^2$.

Dans la seconde série, comprenant les glycérides secondaires du deuxième ordre, 1 équivalent de glycérine se combine avec 2 équivalents d'un même acide monobasique après élimination de 4 équivalents d'eau, ou avec 1 équivalent de chacun de deux acides différents.

La *dichlorhydrine* $C^6 H^6 Cl^2 O^2 = C^6 H^8 O^6 + 2 (HCl) - 4 (HO)$ ou $H^4 O^4$. Dans le second cas, c'est-à-dire celui où il y a deux acides différents, comme dans la *benzochlorhydrine*, $C^{20} H^{11} Cl O^6$, on trouve au lieu de 2 équivalents d'acide chlorhydrique 1 seul de cet acide et 1 d'acide benzoïque, $C^6 H^8 O^6 + HCl + C^{14} H^6 O^4 - 4 HO$, ou $H^4 O^4$. Le premier de ces deux exemples est alors représenté par la formule G + 2 a — 2 H, le second par G + a + a′ — 2 H.

Dans la troisième série, comprenant les glycérides tertiaires du troisième ordre, 1 équivalent de glycérine se trouve combiné avec 3 équivalents d'un même acide monobasique après élimination de 6 équivalents d'eau, et alors leur formule générale devient G + 3 a — 3 H.

Les corps gras naturels appartiennent presque tous à cette série, car les *oléine*, *margarine*, *stéarine*, parmi les graisses animales, les

Digitized by Google

arachine, *palmitine*, etc., parmi les huiles végétales, sont des *trioléine*, *tristéarine*, *tripalmitine*, etc. On trouve de même la *triacétine* dans l'huile d'*evonymus europæus*.

La *tristéarine* $C^{114} H^{110} O^{12} = C^6 H^8 O^6 + 3 (C^{36} H^{36} O^4) - 6 HO$ ou $H^6 O^6$.

La *triacétine*, par sa formule $C^{18} H^{14} O^{12} = C^6 H^8 O^6 + 3 (C^4 H^4 O^4) - 6 HO$.

La *trichlorhydrine* $C^6 H^5 Cl^3 = C^6 H^8 O^6 + 3 (H Cl) - 6 HO$, de telle sorte que dans ce composé l'oxygène a entièrement disparu.

On a vu que dans les glycérides secondaires il pouvait y avoir au lieu de 2 équivalents d'un même acide monobasique deux acides différents; dans cette troisième série on peut de même au lieu de 3 équivalents d'un seul acide en trouver 2 d'un acide et 1 d'un autre, ce qui donne la formule $G + 2 a + a' - 3 H$; enfin, on peut aussi y trouver trois acides différents, ce qui donne $G + a + a' + a'' - 3 H$. Voici des exemples de ces deux espèces de combinaisons cités par M. Berthelot.

Acétodichlorhydrine $C^{10} H^8 Cl^2 O^4 = C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 + 2 (H Cl) - 6 HO$, *acétochlorhydrobromhydrine* $C^{10} H^8 Cl Br O^4 = C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 + H Cl + Br Cl - 6 HO$.

Les graisses et les huiles grasses présentent toujours des exemples de ces deux derniers cas : ainsi le suif est une oléomargarostéarine, etc.

M. Berthelot établit des glycérides d'un deuxième ordre, dans lesquels la glycérine, quoique ne se combinant qu'avec 1 équivalent d'acide, perd cependant 4 équivalents d'eau, c'est-à-dire le double de la quantité éliminée dans les glycérides primaires du premier ordre. La formule générale de ces glycérides primaires du second ordre est $G + a - 2 H$.

Les deux seuls exemples connus de ce genre ont été nommés *épichlorhydrine* et *épibromhydrine*; la formule de la première est $C^6 H^5 Cl O^2 = C^6 H^8 O^6 + H Cl - 4 HO$; la seconde a la même formule, en substituant Br à Cl.

On connaît aussi des combinaisons de la glycérine avec 2 équivalents d'acide et élimination de 2 équivalents d'eau, que le même chimiste nomme glycéride secondaire du premier ordre, dont la formule est $G + 2 a - H$. Telles sont les *distéarine*, *dibutyrine*, *divalérine*, etc. La distéarine, par exemple, $C^{78} H^{78} O^{12} = C^6 H^8 O^6 + 2 (C^{36} H^{36} O^4) - H^2 O^2$.

Les glycérides secondaires du troisième ordre résultent de la

Digitized by Google

combinaison de 1 équivalent de glycérine avec 2 équivalents d'un acide et élimination de 6 équivalents d'eau ; leur formule générale devient $G + 2a - 3H$. Jusque ici on n'en connaît qu'un de ce genre : on le nomme *épidichlorhydrine ;* sa formule est $C^6 H^4 Cl^2 = C^6 H^8 O^6 + 2 (HCl) - 6 HO$.

M. Berthelot ajoute que l'on peut concevoir des glycérides tertiaires du premier et du deuxième ordre des formules $G + 3a - H$ et $G + 3a - 2H$; il pense que l'acide glycéributyrique est de ce genre, et que les acides hydromargarique, hydroléique de M. Fremy ne sont en réalité que des acides glycérioléique et glycéromargarique, ce que l'on pourrait vérifier en cherchant si sous l'influence des alcalis il serait possible de reproduire les acides et la glycérine.

Enfin, on connaît deux exemples de glycérides résultant de l'union de 2 équivalents de glycérine avec 1 équivalent d'acide : dans le premier, qui est un glycéride primaire du troisième ordre, il y a 6 équivalents d'eau éliminés : c'est l'*iodhydrine*, $C^{12} H^{11} I O^6 = 2 (C^6 H^8 O^6) + HI - 6 HO$, dont la formule générale devient $2G + a - 3H$. Le second, qui est un glycéride primaire du quatrième ordre, est l'*hémibromhydrine* $C^{12} H^3 Br O^4 = 2 (C^6 H^8 O^6) + HBr - 8 HO$; sa formule générale est $2G + a - 4H$.

M. Berthelot ajoute que si l'on veut construire les formules des corps gras parallèlement à celles des éthers, on est conduit à deux systèmes. Dans l'un, en mettant dans les formules les acides hydratés et les hydracides, on correspond à la notation de l'hydrogène bicarboné. Nous donnons les tableaux qu'il a tracés :

1° Éther acétique, $C^8 H^8 O^4 = C^4 H^4 O^4, C^4 H^4$.

Monacétine.. $C^{10} H^{10} O^8 = C^4 H^4 O^4, C^6 H^6 O^4 = C^4 H^4 O^4, C^6 H^2, 4 (HO)$.

Diacétine . . $C^{14} H^{12} O^{10} = 2 (C^4 H^4 O^3), C^6 H^4 O^2 = 2 (C^4 H^4 O^4), C^6 H^2, 2 (HO)$.

Triacétine. . $C^{18} H^{14} O^{12} = 3 (C^4 H^4 O^4), C^6 H^2$.

Dans l'autre, en mettant dans les formules les acides anhydres, on correspond à la notation de l'éther hydrique :

2° Éther acétique, $C^8 H^8 O^4 = C^4 H^3 O^3, C^4 H^5 O$.

Monacétine. $C^{10} H^{10} O^8 = C^4 H^3 O^3, C^6 H^7 O^5 = C^4 H^3 O^3, C^6 H^5 O^3, 2 (HO)$.

Digitized by Google

Diacétine. . $C^{14} H^{12} O^{10} = 2 (C^4 H^3 O^3), C^6 H^6 O^4 = 2 (C^4 H^3 O^3), C^6 H^5 O^3, HO.$

Triacétine . $C^{18} H^{14} O^{12} = 3 (C^4 H^3 O^3), C^6 H^5 O^3.$

Nous ne pouvons entrer dans tous les importants détails que l'on trouve dans l'ouvrage de M. Berthelot, auquel nous devons renvoyer, et dans lequel toutes ses conclusions sont amenées de la façon la plus claire et la plus logique, et dont par cette raison on ne saurait trop recommander non-seulement la lecture, mais l'étude très-attentive à tous ceux que doivent intéresser ces hautes questions de chimie organique à une époque où cette partie de la sience, s'enrichissant d'une masse considérable de faits et de produits nouveaux, est loin, peut-être par cela même, d'offrir une nomenclature et une classification parfaitement méthodiques, que les manières différentes de formuler de quelques chimistes viennent encore embrouiller, effet fâcheux et nuisible à l'étude de la science, sans aucun profit pour elle.

Nous nous bornerons donc à citer les combinaisons de la glycérine avec les acides bi et tribasiques, représentant toujours la glycérine par G, les acides bibasiques par B, les acides tribasiques par T, et le double équivalent d'eau par H.

COMBINAISONS AVEC LES ACIDES BIBASIQUES.

Les combinaisons de la glycérine avec un acide bibasique peuvent être acides ou neutres. On ne connaît qu'un seul exemple de combinaison neutre; c'est la *sébine*, $C^{32} H^{30} O^{16} = C^{20} H^{18} O^8 + 2 (C^6 H^8 O^6) - 4 HO$.

La formule générale devient $2 G + B - 2 H$.

On pourrait avoir $2 G + B - 4 H$ et $2 G + B - 6 H$.

M. Berthelot ajoute : On peut présumer des composés neutres de la deuxième série, dérivés soit d'un même acide bibasique, soit de deux acides bibasiques, soit d'un acide bibasique ou de deux équivalents d'un acide monobasique. On n'en connaît aucun exemple, mais on peut conjecturer leur existence, et l'on aura ainsi des glycérides : 1° secondaire du deuxième ordre,

$$2 G + 2 B - 4 H,$$
$$2 G + B + B' - 4 H,$$
$$2 G + B + 2 a - 4 H;$$

Digitized by Google

2° Des glycérides secondaires du premier ordre,

$$2\,G + 2\,B - 2\,H;$$

3° Des glycérides du troisième ordre,

$$2\,G + 2\,B - 6\,H.$$

Le tableau suivant représente les formules générales de tous les cas de glycérides tertiaires que l'on peut supposer :

$$2\,G + 3\,B - 6\,H,$$
$$2\,G + 2\,B + B' - 6\,H,$$
$$2\,G + B + B' + B'' - 6\,H,$$
$$2\,G + 2\,B + 2\,a - 6\,H,$$
$$2\,G + B + B' + 2\,a - 6\,H,$$
$$2\,G + B + 4\,a - 6\,H,$$
$$2\,G + B + 2\,a + 2\,a' - 6\,H.$$

La *dibutyrosulfurine* correspond à l'avant-dernière de ces formules; il faut observer que l'on considère l'acide sulfurique comme un acide bibasique, dont la formule devient alors $S^2\,O^6$, 2 HO, et non SO^3 HO. Sa formule $C^{44}\,H^{38}\,S^2\,O^{24}$ se décompose en 2 $(C^6\,H^8\,O^6) + S^2\,O^6$, $H^2\,O^2 + 4\,C^8\,H^8\,O^4 - 12$ HO.

Les composés acides sont constitués par 1 seul équivalent de glycérine, comme dans les séries des acides monobasiques ; mais l'acide est remplacé par un autre, qui est bibasique : on a ainsi dans la première série la formule générale $G + B - H$. L'acide glycérimonotartrique y correspond; sa formule est $C^{14}\,H^{12}\,O^{16} = C^6\,H^8\,O^6 + C^8\,H^6\,O^{12} - 2$ (HO) : c'est un glycéride primaire du premier ordre.

Ceux du deuxième ordre ont pour formule générale $G + B - 2\,H$; et ceux du troisième ordre $G + B - 3\,H$.

La seconde série donne des composés dans lesquels 1 équivalent de glycérine est uni à 2 équivalents d'un acide bibasique avec élimination de 4 équivalents d'eau ; leur formule générale est $G + 2\,B - 2\,H$; mais, comme dans les exemples précédents, 2 B peut être remplacé par $B + B'$ ou par $B + 2\,a$. A la première de ces notations correspond l'acide *glycéritartrique* $C^{22}\,H^{16}\,O^{26} = C^6\,H^8\,O^6 + 2\,(C^8\,H^6\,O^{12}) - 4$ (HO).

On connaît un acide qui est un monoglycéride secondaire du troisième ordre, dont la formule générale est $G + 2\,B - 3\,H$: c'est l'acide *épiglycériditartrique*, $C^{22}\,H^{14}\,O^{24} = C^6\,H^8\,O^6 + 2\,(C^8\,H^6\,O^{12}) - 6$ (HO).

Digitized by Google

La troisième série comprend des acides dont les formules générales seraient :

$$G + 3B - 3H,$$
$$G + 2B + B' - 3H,$$
$$G + B + B' + B'' - 3H,$$
$$G + 2B + 2a - 3H,$$
$$G + B + B' + 2a - 3H, \text{ etc.}$$

On a obtenu un acide quadribasique, dont la formule est $G + 3B - 2H$: c'est l'acide glycéritritartrique $C^{36} H^{22} O^{38} = C^6 H^8 O^6 + 3 (C^8 H^6 O^{12}) - 4 (HO)$.

COMBINAISONS AVEC LES ACIDES TRIBASIQUES.

Ces triglycérides forment également plusieurs séries ; les acides étant tribasiques dans les formules générales, on les représentera par T, T', etc. : on aura ainsi pour les glycérides primaires du premier ordre, $3G + T - 3H$; pour ceux du deuxième ordre $3G + T - 6H$, et pour ceux du troisième, $3G + T - 9H$.

Les triglycérides secondaires du premier ordre seront représentés par la formule $3G + 2T - 3H$; ceux du deuxième ordre par :

$$3G + 2T - 6H,$$
$$3G + T + T' - 6H,$$
$$3G + T + 3a - 6H.$$

Enfin, ceux du troisième ordre par $3G + 2T - 9H$.

Les triglycérides du troisième ordre donnent à M. Berthelot la suite des formules suivantes :

$$3G + 3T - 9H \text{ ou } G + T - 3H,$$
$$3G + 2T + T' - 9H,$$
$$3G + T + T' + T'' - 9H,$$
$$3G + T + T' + 3a - 9H,$$
$$3G + T + 6a - 9H,$$
$$3G + T + 3a + 3a' - 9H,$$
$$3G + T + 3B - 9H, \text{ et ainsi de suite.}$$

On ne connaît aucun glycéride tertiaire du premier et du deuxième ordre : leurs formules seraient $3G + 3T - 3H$ ou $G + T - H$ et $3G + 3T - 6H$ ou $G + T - 2H$.

Les monoglycérides sont acides. On peut déduire leurs formules de celles des triglycérides, en retranchant 2 équivalents de

Digitized by Google

glycérine et en y ajoutant 2 doubles équivalents d'eau pour la première série, 4 pour la deuxième et 6 pour la troisième.

L'acide glycériphosphorique est un monoglycéride primaire de premier ordre : sa formule, $C^6 H^7 O^5$, (H O), $PO^5 = C^6 H^8 O^6 + PO^5$, 3 HO, — 2 (HO), correspondant ainsi à la formule G + T — H.

Quand la glycérine est unie à un seul équivalent d'un acide monobasique, le produit peut être assimilé à un alcool diatonique ; si elle est unie à deux équivalents d'un acide monobasique, le produit correspond à un alcool monoatomique.

Toutes ces combinaisons, dont nous venons d'indiquer seulement les types principaux, produites par la synthèse, se dédoublent en glycérine et en acide en fixant les éléments de l'eau dans des circonstances variées ; ce dédoublement n'est pas également facile pour tous les composés : ceux qui sont formés par les acides gras volatils sont ceux qui se dédoublent avec le plus de facilité ; ceux qui sont produits par les acides gras fixes résistent. Les oléines sont les plus stables.

Ces dédoublements sont opérés par les alcalis, par les acides, par l'eau même, et enfin par des ferments.

Les alcalis et même les oxydes d'argent, de plomb, etc., les décomposent plus ou moins lentement à + 100° ; il se forme un sel de la base employée, et la glycérine se reproduit en fixant de l'eau.

Les acides, et particulièrement l'acide chlorhydrique, opèrent le même dédoublement à + 100°, mais sans que l'acide ajouté se combine avec la glycérine ; dans ce cas l'acide facilite la séparation et n'intervient pas chimiquement, mais seulement par une action de présence.

L'eau à + 200° sous pression dédouble de même les glycérides, ce qui se fait aussi facilement au moyen de la vapeur d'eau surchauffée à + 300°. M. de Milly a fait une heureuse application de cette propriété pour diminuer la quantité d'alcali (chaux) employée à la saponification. L'humidité atmosphérique suffit même pour décomposer à la longue quelques glycérides, et particulièrement ceux formés par les acides gras volatils, et dans quelques cas sans absorption d'oxygène : ils s'acidifient sensiblement au bout de peu de temps, ce qui produit le rancissement du beurre et des huiles.

Les ferments azotés interviennent souvent dans ces transformations ; le suc pancréatique renferme un ferment spécial, plus propre qu'aucun autre à déterminer cette séparation : il opère en déterminant d'abord une émulsion : c'est ainsi qu'il agit dans l'estomac pour favoriser l'absorption des corps gras naturels.

Digitized by Google

L'alcool, même seul, exerce aussi une action remarquable sur les corps gras; non-seulement il les dissout, mais dans quelques cas il sépare la glycérine et forme un éther vinique avec l'acide gras. Ainsi, quand on traite la monobutyrine $C^{14} H^{14} O^{8}$ par un équivalent d'alcool $C^{4} H^{6} O^{2}$, il se forme de l'éther butyrique, $C^{12} H^{12} O^{4}$ ou $C^{4} H^{5} O$, $C^{8} H^{7} O^{3}$, et de la glycérine, $C^{6} H^{8} O^{6}$. Cependant dans presque tous les cas il est nécessaire de faire intervenir l'acide chlorhydrique. Ce fait n'a rien d'extraordinaire : on a vu que pour la production d'un certain nombre d'éthers composés viniques, ou autres du même genre, l'intervention d'un acide minéral était nécessaire. Ce fait ainsi que la reproduction des corps gras au moyen de l'action de la glycérine sur quelques éthers montrent le parallélisme complet de la glycérine et des alcools $C^{n} H^{n}$, 2 HO. Ces deux effets inverses se produisent selon l'excès de l'un ou de l'autre des agents dont on se sert.

Il se forme également des éthers quand on fait agir l'alcool avec les alcalis : quand ces derniers sont en quantité insuffisante pour saponifier complétement le corps gras dont l'acide se partage, une partie forme un sel et l'autre l'éther, tandis que la glycérine est isolée.

M. Berthelot achève la comparaison des glycérides avec les éthers en citant l'action de l'ammoniaque sur la benzoïcine, qui produit de la benzamide et de la glycérine.

Ce chimiste considère la mannite, la mannitane, la dulcite, etc., les diverses espèces de sucre, comme des alcools polyatomiques. La mannite et ses analogues seraient des alcools hexatomiques.

Nous ne pouvons donner que cet aperçu général, très-abrégé, des points principaux que traite M. Berthelot, et nous renvoyons à son ouvrage pour la suite de ses comparaisons entre ces corps et les alcools ordinaires.

ALCALIS ORGANIQUES NATURELS.

Les alcalis organiques des végétaux s'y trouvent toujours à l'état de combinaison avec des acides. Les méthodes au moyen desquelles on peut les extraire varient comme certaines de leurs propriétés.

Ces alcalis sont presque tous fixes ; ceux, en petit nombre, qui sont volatils diffèrent essentiellement des alcalis fixes par leur composition, car ils ne contiennent pas d'oxygène.

Parmi les alcalis fixes, les uns sont sensiblement insolubles dans l'eau et sont très-solubles dans l'alcool, les autres sont solubles dans ces deux véhicules.

Digitized by Google

Pour les premiers, il suffit donc de les combiner avec un acide formant avec eux un sel soluble et de précipiter l'alcali par l'ammoniaque ou un carbonate alcalin, puis de les purifier.

Pour les seconds, il faut de toute nécessité les combiner avec un acide produisant avec eux un sel insoluble ou facilement cristallisable, puis combiner l'acide avec une base formant un sel insoluble dans l'eau ou dans l'alcool.

Quant aux alcalis volatils, on traite directement la plante dont on les extrait par une dissolution alcaline, et l'on distille, puis on purifie comme nous aurons occasion de l'indiquer.

ALCALIS DES QUINQUINAS.

Les quinquinas doivent leur propriété fébrifuge à la présence de certains alcalis qui s'y trouvent réunis en proportions relatives, variant selon l'espèce de cinchona qui a fourni l'écorce, et d'après M. Woddel selon l'âge des branches dont on a retiré l'écorce ; les plus jeunes donnent principalement de la cinchonine et ne donnent que peu de quinine ; les plus âgées contiennent au contraire une proportion de quinine plus grande que celle de cinchonine : cette énonciation a été vérifiée par M. Bidtel (*Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXI, p. 257), qui donne les proportions suivantes, qu'il a obtenues sur 100 parties d'écorce du *cinchona lancifolia, Mutis :*

	Quinine.	Cinchonine.
Tronc.	2,72	0,313
Branches épaisses. .	1,33	2,73
Branches minces. . .	1,03	1,89

Les différents alcalis que ces écorces contiennent sont :

1° La *cinchonine*, $C^{40} H^{24} N^2 O^2$, et ses isomères la *cinchonidine* et la *cinchonicine ;*

2° La *quinine*, $C^{40} H^{24} N^2 O^6$, et ses isomères la *quinidine* et la *quinicine ;*

3° L'*aricine* ou *cinchovatine*, $C^{46} H^{26} N^2 O^6$.

On distingue les quinquinas d'après leur couleur : le *gris* contient principalement la cinchonine et ses isomères, mais très-peu de quinine ; le *jaune*, particulièrement le *calisaya*, ou quinquina royal, renferme beaucoup de quinine avec ses isomères, et très-peu de cinchonine ; le *rouge* donne presque autant de quinine que de cinchonine, de même que les isomères de ces deux quinquinas ;

Digitized by Google

enfin, le blanc, qui est peu estimé comme fébrifuge, fournit de l'aricine et une petite quantité de cinchonine.

M. Peretti avait extrait d'un quinquina *pitaya* une substance qu'il avait nommée *pitayne*. Selon M. Guibourt (*Hist. des Drogues*, t. III, p. 141), cette écorce est très-riche, et contient en même temps de la quinine et de la cinchonine.

De tous ces alcalis la quinine est celui dont la vertu fébrifuge est le plus prononcée; elle est heureusement facile à distinguer des autres, ce qui permet de reconnaître un des genres de fraude employés par le commerce d'une matière dont le prix est toujours très-élevé. En suivant l'ordre de composition, nous devrions commencer par l'étude de la cinchonine, mais nous préférons donner d'abord l'histoire de la quinine et de ses combinaisons, parce qu'elle a dans ses applications une importance beaucoup plus grande.

Tous ces alcalis, excepté l'aricine, peuvent d'ailleurs, par l'action de la potasse et de la soude hydratées, se transformer en quinoléine, alcaloïde qu'on rencontre dans le goudron de houille et dont nous avons déjà parlé.

QUININE, $C^{40} H^{24} N^{2} O^{4} + n HO$.

La quinine n'a été obtenue à l'état de pureté qu'en 1820, par MM. Pelletier et Caventou; le docteur Gomez et Pfaff l'avaient eue à l'état impur un peu antérieurement.

La quinine pure est blanche; elle cristallise très-difficilement; elle est ordinairement en une masse poreuse, friable quand elle est sèche; elle est inodore, très-amère, très-peu soluble dans l'eau, un peu plus à froid; 1 partie de quinine se dissout dans 350 d'eau à la température ordinaire et dans 400 d'eau bouillante; elle est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans le chloroforme, et dans les essences et les huiles grasses; elle ramène au bleu le tournesol rougi par les acides. La quinine s'altère par l'action de la lumière; la *quinoïdine* n'est probablement que le résultat de cette altération.

La dissolution alcoolique dévie le plan de polarisation de la lumière à gauche : cette déviation = — 126°,7 à + 22°; elle diminue quand on élève la température. Quand la quinine est combinée avec les acides, la déviation augmente. Si on la précipite de la dissolution d'un de ses sels, elle se présente en une masse caillebottée, blanche, s'agglutinant par la chaleur, et devenant friable par la dessiccation.

Digitized by Google

La quinine précipitée, puis lavée, cristallise par l'exposition à l'air si l'on a soin de l'humecter de temps en temps : ses cristaux sont un hydrate de quinine à 2 équivalents d'eau, qui cristallise de nouveau si on le dissout dans l'alcool.

La quinine précipitée contient 6 équivalents d'eau, ou 14,28 pour 100 d'eau ; chauffée à + 120°, elle perd son eau et fond en un liquide incolore, d'apparence huileuse, qui se prend par le refroidissement en une masse résineuse, électrique par frottement ; chauffée graduellement à une température un peu supérieure à celle de la fusion, elle se sublime sans décomposition ; si l'on chauffe brusquement, elle se décompose : il se dégage alors de l'ammoniaque et probablement de la quinoléine ; il reste du charbon.

Quand on fait passer du gaz chlore dans de l'eau tenant de la quinine en suspension, la quinine se dissout, et la liqueur devient successivement rosée, violacée, puis d'un rouge foncé ; cette dernière couleur s'affaiblit, et il se dépose sur les parois du vase une matière gluante, rougeâtre, soluble à chaud, sans altération, dans les acides étendus, et s'en déposant par le refroidissement : l'alcool dissout également ce composé, qui pendant l'évaporation spontanée s'en sépare sous la forme d'une poudre grenue, composée de prismes microscopiques.

L'iode broyé avec la quinine donne une matière brune, qui paraît être de même composition que celle qui se précipite de la dissolution d'un sel de quinine traité par l'iodure de potassium. On nomme ce composé *iodoquinine ;* sa composition serait C^{30} H^{4} N^{4} O^{8}, I^{4}. C'est une base pouvant former des sels cristallisables.

Les acides dilués dissolvent facilement la quinine en se combinant avec elle ; l'acide sulfurique concentré la dissout de la même manière à froid ; mais si l'on chauffe la dissolution, la liqueur devient rouge, puis elle noircit.

La quinine chauffée avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustique dégage de l'hydrogène : il distille de la quinoléine, la liqueur retient du formiate alcalin.

Les éthers méthyliodhydrique et éthyliodhydrique se combinent directement avec la quinine pour former de la méthylquinine et de l'éthylquinine, bases produisant des sels. (Strecker, *Comptes rendus*, 1854 ; t. XXXIX, p. 59.)

La quinine et les autres alcalis que contiennent les quiquinas s'y trouvent à l'état de combinaisons avec les acides quinique et quinotannique ; la combinaison avec ce dernier acide est insoluble dans

Digitized by Google

l'eau : c'est pourquoi les décoctions d'écorce de quinquina y laissent une grande partie de cet alcali.

Pour extraire la quinine, on réduit le quinquina jaune en poudre, on le fait bouillir avec 10 fois son poids d'eau, à laquelle on ajoute 12 pour 100 du poids du quinquina d'acide sulfurique, ou mieux 25 d'acide chlorhydrique; on maintient l'ébullition pendant au moins une heure, on passe sur une toile, et on renouvelle le même traitement à deux reprises, en diminuant chaque fois la quantité d'acide de moitié; les liqueurs passées sont réunies, et quand elles sont refroidies on y ajoute peu à peu du lait de chaux, que l'on met en léger excès : on recueille le dépôt sur une toile, on laisse égoutter, puis on presse fortement; on laisse reposer les eaux dans un réservoir, dans lequel il se forme avec le temps un nouveau dépôt.

Le tourteau retiré de la presse est desséché à l'étuve; on le laisse en digestion avec de l'alcool dans un vase clos chauffé au bain-marie : on se sert d'un alcool d'autant plus rectifié que la teneur en quinine est plus faible. On filtre et on laisse refroidir; si le quinquina contient beaucoup de cinchonine, cette base, moins soluble que la quinine, cristallise en grande partie; on décante le liquide, et on le distille au bain-marie de manière à recueillir les deux tiers de l'alcool employé; la liqueur restée dans la cucurbite est versée dans une capsule et neutralisée par l'acide sulfurique : le sulfate cristallise presque en entier par le refroidissement; on le recueille sur une toile, on le purifie par une nouvelle cristallisation, en le faisant bouillir avec du charbon animal. Pour en précipiter la quinine on sature l'acide au moyen de l'ammoniaque, ou mieux du carbonate de soude, la quinine étant un peu soluble dans l'eau de chaux et dans le chlorure de calcium.

Les eaux mères qui s'égouttent du sulfate de quinine contiennent une matière incristallisable, qu'on nomme *quinoïdine*, et qui provient de l'altération de la quinine et de la cinchonine, en partie pendant la fabrication du sulfate de quinine, mais surtout par l'action du soleil sur l'écorce, que les bûcherons exposent au soleil pour la dessécher après l'avoir enlevée. M. Pasteur, en exposant au soleil pendant quelques heures des dissolutions de sels de quinine et de cinchonine, a vu que la plus grande partie de ces bases se trouve altérée : la liqueur se colore en rouge-brun foncé. En fabricant la quinine il est donc important d'opérer dans un atelier qui ne soit pas fortement éclairé. La perte ne correspond pas cependant à la

Digitized by Google

quantité de quinoïdine formée, elle est beaucoup plus considérable; car, selon M. Heyningen, la liqueur incristallisable contient encore de la quinine ou de la cinchonine et leurs isomères avec la matière colorante et les résines. En évaporant à siccité et reprenant par l'éther, ce chimiste en a retiré 50 à 60 pour 100 de quinine cristallisée.

On peut aussi extraire la quinine au moyen des essences ou des huiles fixes; depuis quelque temps on se sert des huiles lourdes provenant des distillations sèches de houille, etc. Après avoir précipité la quinine par la chaux, on la dessèche et réduit en poudre, pour traiter à plusieurs reprises par l'essence de térébenthine, ou huile essentielle provenant de la distillation du goudron de houille; on décante et on filtre la liqueur, à laquelle on ajoute ensuite de l'eau acidulée pour convertir la quinine en sel. On sépare la dissolution saline aqueuse de l'essence par décantation.

Si l'on se sert d'huile fixe, on dissout le précipité calcaire dans un acide, puis on précipite de nouveau la quinine par l'ammoniaque, parce que la chaux absorberait une partie de l'huile en formant un savon insoluble : la quinine est ensuite desséchée et traitée à chaud par l'huile grasse, qui ne dissout pas la matière brune qui l'accompagne. La dissolution huileuse est enfin agitée avec un mélange d'eau et d'un acide formant avec la quinine un sel soluble, qu'on laisse reposer pour séparer la dissolution aqueuse au moyen d'un siphon.

La quinine a donné en moyenne à divers chimistes la composition suivante :

	Liebig.	Regnault.	Laurent.	Calcul.
Carbone. . . .	74,44	73,17	73,41	74,07
Hydrogène. . .	7,59	7,58	7,15	7,41
Azote	8,32	8,55		8,64
Oxygène. . . .	9,65	10,70		9,88
	100,00	100,00		100,00

SELS DE QUININE.

Les sels de quinine présentent quelques caractères qui permettent de reconnaître facilement cet alcali : si l'on ajoute à leur dissolution de l'eau de chlore récemment préparée, puis quelques gouttes d'ammoniaque, la liqueur devient verte; quelquefois il se fait en même temps un précipité vert, qui est insoluble dans l'eau et l'éther, mais soluble dans l'alcool. Ce composé, auquel MM. Brandes

Digitized by Google

et Leber donnent le nom de *dallétiochine*, est inodore, inaltérable à l'air; l'analyse a donné à ces chimistes pour sa composition :

Carbone.	59,86
Hydrogène.	6,72
Azote	9,20
Oxygène	24,22
	100,00

d'où ils tirent la formule $C^{15} H^{10} N O^{5}$. Quand on ajoute à la liqueur verte une nouvelle quantité de chlore, si l'on n'a pas employé un excès d'ammoniaque, la liqueur devient violette, puis d'un rouge foncé.

Le bioxyde de plomb réagit sur une dissolution bouillante de sulfate de quinine à laquelle on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique très-faible ; il se forme un produit rouge, en partie soluble dans l'eau et cristallisable dans l'alcool. M. Marchand le nomme *quinétine*.

Les sels de quinine ont une saveur extrêmement amère ; ils sont solubles dans l'alcool, quelques-uns sont solubles dans l'éther ; ils sont moins solubles dans l'eau que les sels correspondants de cinchonine.

Les alcalis caustiques ou carbonatés produisent dans leur dissolution un précipité blanc caillebotté, insoluble dans un excès de réactif. L'acide gallotannique les précipite.

Nous ne citerons que les sels principaux de cet alcali.

CHLORHYDRATES DE QUININE.

La quinine se dissout facilement à chaud dans l'acide chlorhydrique faible, dont on met un léger excès ; par le refroidissement la liqueur laisse déposer le sel en longues fibres soyeuses, flexibles, qui ressemblent à l'asbeste ; mais comme ce sel devient facilement résineux en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, il est préférable de l'obtenir en traitant une dissolution de sulfate de quinine par une de chlorure de baryum. Ce sel est neutre ; il contient 3 équivalents d'eau de cristallisation, qu'il perd quand on le chauffe à + 140° dans un courant d'air sec. Sa formule est $C^{40} H^{24} N^{2} O^{4}$, $HCl + 3 HO$.

On obtient un bichlorhydrate en traitant la quinine par un grand excès d'acide chlorhydrique ; il cristallise : si on le redissout dans l'eau chaude, la plus grande partie en cristallise par le refroidissement, à l'état de chlorhydrate neutre.

Digitized by Google

Le chlorhydrate de quinine forme avec le chlorure de mercure une combinaison très-peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther à froid. On obtient ce composé en dissolvant séparément dans l'alcool à 90° c. parties égales de quinine et de sublimé corrosif; on ajoute un peu d'acide chlorhydrique à la dissolution de quinine, puis on mêle les deux dissolutions, qui abandonnent bientôt le sel double sous forme d'un précipité grenu cristallisé. La formule du chlorhydrate de quinine est $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$, 2 (HCl, HgCl).

Le bichlorure de platine ajouté à une dissolution de chlorhydrate acide de quinine donne un précipité jaune pâle, floconneux, qui devient orangé et cristallin par l'agitation. Il contient 2,37 pour 100 d'eau; sa formule est $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$, 2 (HCl, $PtCl^{2}$) + 2 HO.

L'iodhydrate de quinine ressemble au chlorhydrate; il est employé avec l'iodure de fer pour faire les pilules antinévralgiques, dont nous avons éprouvé l'effet.

SULFATE DE QUININE, 2 ($C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$, 2 (SO^{3}, HO), 14 HO.

Le sulfate neutre de quinine cristallise quelquefois en paillettes, mais plus ordinairement en aiguilles, minces, flexibles, soyeuses, partant d'un centre commun, et qui contiennent 2 équivalents d'eau de combinaison et 14 d'eau de cristallisation. Ces cristaux s'effleurissent à l'air sec, et perdent ainsi 12 équivalents de cette eau, qui est complétement éliminée quand on chauffe à + 120°. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau froide, qui à 15° n'en dissout qui $\frac{1}{740}$, tandis que l'eau bouillante en dissout $\frac{1}{30}$; il est insoluble dans l'alcool, et très-peu soluble dans l'éther. Sa saveur est d'une amertume extrême; il ramène au bleu le tournesol rougi.

Le sulfate de quinine devient phosphorescent quand on le chauffe à + 100°, surtout lorsqu'on le frotte; il s'électrise alors fortement, et se charge d'électricité positive. Quand on le chauffe au-dessus de + 120°, il fond et ressemble à de la cire; si l'on chauffe davantage, il rougit, puis se charbonne.

L'acide sulfurique concentré colore en bleu léger la dissolution de sulfate de quinine.

Pour obtenir ce sel on ajoute à la quinine de l'acide sulfurique étendu d'eau; on fait bouillir, puis pour neutraliser l'acide qui a été mis en léger excès; on ajoute quelques gouttes d'une dissolution

Digitized by Google

de carbonate de soude ou de soude caustique ; en agitant la liqueur, la cristallisation se fait presque immédiatement : les cristaux sont extrêmement légers.

C'est ce sulfate qui est employé comme fébrifuge de préférence aux autres sels de quinine ; c'est le médicament le plus efficace pour le traitement des fièvres et d'autres affections intermittentes. Son prix est très-élevé : aussi essaye-t-on d'y ajouter souvent d'autres substances ; il donc est très-important de reconnaître ces fraudes, qui sont pratiquées au moyen du sulfate de chaux en petits cristaux aciculaires, de l'acide borique, de la salicine, de la mannite, du sucre, de l'amidon, des sulfates de cinchonine, de quinidine, etc.

L'addition des substances minérales est très-facile à reconnaître, parce qu'elles laissent des cendres après l'incinération. La salicine, la mannite, le sucre, l'amidon étant solubles dans l'eau bouillante, on dissout le sel dans l'eau, on y verse un excès d'eau de baryte, qui précipite en même temps l'acide sulfurique et la quinine ; on fait ensuite passer du gaz acide carbonique dans la liqueur maintenue en ébullition, pour précipiter l'excès de baryte, et on filtre ; la liqueur contient les matières ajoutées : en évaporant il devient facile de reconnaître par les réactifs quelle est la nature des substances ajoutées et leur quantité. L'amidon serait facilement reconnu sans ces précautions, par l'eau d'iode ; la salicine, par l'acide sulfurique, qui la colore en rouge coquelicot. Les sels et l'amidon peuvent d'ailleurs en être séparés en traitant 2 grammes seulement du sulfate suspecté par 180 grammes d'alcool, qui ne dissout que le sulfate de quinine.

Les acides gras peuvent aussi être séparés en traitant le sel par de l'eau, à laquelle on ajoute un peu d'acide sulfurique, qui dissout facilement le sulfate de quinine seul.

Le sulfate de cinchonine est souvent ajouté à celui de quinine, qui en contient cependant toujours 2 ou 3 pour 100, parce que dans la fabrication en grand on ne purifie pas entièrement la quinine ; mais toute la quantité au-dessus de 3 pour 100 que l'on y trouverait aurait été ajoutée dans une intention de fraude. Le meilleur moyen de reconnaître la présence et la proportion de cinchonine a été indiqué par M. Liebig ; il est fondé sur le peu de solubilité de la cinchonine dans l'éther. Pour opérer, on introduit dans un tube fermé par un bout 1 gramme du sulfate de quinine suspecté, on verse dessus 12 grammes d'éther lavé à l'eau, on fait dissoudre, puis on ajoute 1 ou 2 grammes d'ammoniaque caustique, et l'on

Digitized by Google

agite ; si le sulfate de quinine est pur on a deux couches claires superposées : le sulfate d'ammoniaque en dissolution aqueuse se trouve au-dessous de la dissolution éthérée de quinine ; s'il y a de la cinchonine, elle est en suspension au-dessus de la liqueur aqueuse ; s'il n'y a que la quantité qui s'y trouve naturellement, la liqueur n'offre qu'une apparence chatoyante, et on doit alors considérer le sulfate de quinine comme de bonne qualité.

La recherche de la quinidine est fondée sur une observation de M. Van Heijningen. Selon ce chimiste l'oxalate de quinidine est très-soluble dans l'eau, tandis que celui de quinine est presque insoluble ; en transformant la quinine à essayer en oxalate, filtrant la liqueur et y ajoutant de l'ammoniaque, la quinidine se précipite, car elle est presque insoluble dans l'eau froide, qui n'en prend que $\frac{1}{1500}$ de son poids.

SULFATE ACIDE DE QUININE,

$C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$, 2 SO^{3}, 2 HO + 14 HO.

Le bisulfate de quinine est très-soluble dans l'eau, même à froid, car à + 13° elle en prend $\frac{1}{11}$ de son poids ; ce sel fond à + 100° dans son eau de cristallisation : il cristallise en petits prismes rectangulaires transparents, assez durs ; il se produit toujours du sulfate neutre quand on met un excès d'acide sulfurique dans la préparation : c'est pourquoi l'on ajoute un peu de soude pour neutraliser cet excès d'acide et faire cristalliser.

NITRATE DE QUININE, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$, NO^{5}, HO.

Ce sel, qui n'est pas employé, s'obtient en décomposant le sulfate de quinine par le nitrate de baryte ; il est très-soluble ; par l'évaporation spontanée il cristallise en rhomboèdres. La quinine forme avec le nitrate d'argent un composé qui a l'aspect de l'empois, mais qui peu à peu se change en petits cristaux incolores, dont la formule est $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$, AgO,NO^{5}.

On connaît les chlorate, perchlorate, iodate, phosphate, etc., de quinine ; cette base forme également des sels avec les acides organiques.

Digitized by Google

VALÉRATE DE QUININE.

Le valérate de quinine est le seul des sels organiques de quinine qui soit employé en médecine ; il a l'odeur de l'acide valérique ; l'eau froide en dissout $\frac{1}{130}$ de son poids, l'eau bouillante $\frac{1}{40}$; il est très-soluble dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther, dans lequel il augmente considérablement de volume ; il cristallise en beaux octaèdres, qui contiennent de l'eau de cristallisation : ce sel fond à + 90°, en une masse incolore, qui a l'aspect vitreux quand elle est solidifiée. Lorsqu'on on évapore sa dissolution à l'ébullition, le sel se sépare sous forme de gouttes huileuses, qu'on croit anhydres. Pour le préparer on dissout la quinine dans l'alcool, on y ajoute un excès d'acide valérique, puis une quantité d'eau double du volume de la dissolution alcoolique ; on évapore ensuite à une chaleur qui ne doit pas dépasser + 50°.

QUINATE DE QUININE.

Ce sel existe tout formé dans les quinquinas : on peut l'en extraire directement ; il est très-soluble dans l'eau, un peu moins dans l'alcool ; il cristallise difficilement, en aiguilles : il se présente habituellement sous la forme de croûtes mamelonnées.

GALLOTANNATE DE QUININE.

La plupart des acides tanniques forment avec les alcalis organiques des combinaisons insolubles. Le gallotannate de quinine est une poudre d'un blanc jaunâtre, amorphe, d'une saveur très-faible, peu soluble dans l'eau bouillante. Ce sel s'obtient en traitant une dissolution d'acétate de quinine par le tannin de la noix de galle ; on s'en sert pour le traitement des fièvres : il exerce moins d'action que le sulfate de quinine sur les voies digestives et le système nerveux, et comme en outre il n'a presque pas de saveur, on pourrait l'employer de préférence au sulfate.

QUINIDINE, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4} + 4HO$.

Cet isomère de la quinine cristallise en gros prismes rhomboïdaux, obliques, transparents, contenant 4 équivalents ou 10,8 pour 100 d'eau, qu'ils perdent en s'effleurissant dans l'air sec. La quinidine

Digitized by Google

fond à +160°, et par le refroidissement se prend en masse; elle est presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante n'en dissout que $\frac{1}{740}$ de son poids; elle se dissout dans 3,7 parties d'alcool ordinaire à chaud, dans 90 parties d'éther à froid.

On extrait généralement la quinidine de la quinoïdine du commerce; on dissout cette substance dans un peu d'éther, on filtre, on distille au bain-marie, et l'on traite le résidu sec par l'acide sulfurique étendu d'eau et bouillant, dont on ne met pas un excès; on ajoute un peu de charbon animal, lavé à l'acide, on fait bouillir pour décolorer, on filtre et l'on précipite par l'ammoniaque; on lave, puis on dissout dans l'éther, auquel on ajoute ensuite le dixième de son volume d'alcool à 90° c.; on laisse évaporer spontanément : la quinidine cristallise alors en gros prismes, qu'on lave à l'alcool pour les purifier; les eaux mères et l'alcool de lavage sont saturés au moyen de l'acide sulfurique : il se dépose d'abord du sulfate de quinidine, puis du sulfate de quinine.

Les sels de quinidine sont généralement moins solubles que ceux de quinine qui leur correspondent : cette base forme des sels neutres et des sels acides. La quinidine est composée de :

Carbone.	74,1
Hydrogène.	7,4
Azote.	8,6
Oxygène.	9,9
	100,0

QUINICINE, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$.

La quinicine a l'aspect d'une résine un peu fluide; elle est aussi amère que la quinine; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool; sa dissolution dévie la lumière polarisée à gauche; elle est fortement alcaline, absorbe facilement l'acide carbonique, chasse l'ammoniaque de ses combinaisons, et a des propriétés fébrifuges.

On obtient la quinicine en humectant le sulfate de quinine avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique; on chauffe pour chasser l'eau, puis on chauffe au bain d'huile à +130° pendant trois ou quatre heures : la quinine est alors presque entièrement transformée en sulfate de quinicine; il se forme en même temps une petite quantité

Digitized by Google

de matière colorante; on redissout dans l'eau, et l'on précipite par l'ammoniaque.

ÉTHYLQUININE, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}, C^{4}H^{5}O$.

La quinine forme avec l'éther vinique une combinaison qu'on nomme éthylquinine; c'est une masse amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, qui la précipite de sa dissolution alcoolique en petits cristaux incolores. Cette combinaison est peu stable, elle se décompose à + 120°; elle absorbe facilement l'acide carbonique de l'air; le carbonate qui se forme cristallise; il a une réaction alcaline.

On obtient l'éthylquinine en mêlant l'éther iodhydrique avec une dissolution éthérée de quinine : au bout de quelques heures il se forme des cristaux d'iodure d'éthylquinine; on dissout ces cristaux dans l'eau, et on les traite par l'oxyde d'argent : il se forme de l'iodure d'argent, qui se dépose; l'éthylquinine reste en dissolution : on évapore dans le vide.

Cette base se combine facilement avec les acides; elle donne avec l'acide sulfurique un sel neutre et un sel acide, constitués comme ceux de quinine.

MÉTHYLQUININE, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}, C^{2}H^{3}O$.

La méthylquinine ressemble à l'éthylquinine et se prépare de la même manière, en remplaçant l'éther iodhydrique par l'éther méthyliodhydrique; elle est aussi fortement basique, et forme des sels qui sont constitués de même.

CINCHONINE, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{2}$.

La cinchonine accompagne toujours la quinine dans les quinquinas; seulement on a vu que leurs proportions relatives étaient différentes dans les diverses espèces : dans les uns la quinine domine, dans d'autres c'est la cinchonine; dans le quinquina rouge ces deux substances sont en quantité à peu près égales.

La cinchonine cristallise assez facilement en aiguilles et même en prismes, incolores, brillants, anhydres; sa saveur est amère, mais on ne la sent qu'au bout d'un peu de temps; elle diffère de celle de la quinine. La cinchonine est insoluble dans l'eau froide, l'eau bouillante n'en

Digitized by Google

dissout que $\frac{1}{2500}$; elle est moins soluble que la quinine dans l'alcool, qui n'en dissout que $\frac{3}{100}$; elle est presque insoluble dans l'éther ; le chloroforme, les essences et les huiles grasses en dissolvent une petite proportion. Son insolubilité dans l'éther donne un moyen de la séparer de la quinine. Sa dissolution alcoolique dévie fortement la lumière polarisée à droite.

La cinchonine fond à + 165°, en un liquide transparent, incolore, qui par le refroidissement se prend en une masse cristalline ; à une température un peu plus élevée, elle se sublime en répandant une odeur aromatique. En opérant dans une cornue tubulée dans laquelle on entretient un courant de gaz hydrogène, on peut, selon M. Glasiwetz, l'obtenir en prismes brillants de 1 $\frac{1}{2}$ centimètre de long.

Le chlore, le brome et l'iode forment avec la cinchonine de nouveaux alcalis, dans lesquels ces corps se substituent à de l'hydrogène. Le chlore donne la *bichlorocinchonine*, dont la formule est $C^{40} H^{22} Cl^2 N^2 O^2$; ce composé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, d'où par le refroidissement la bichlorocinchonine se dépose en aiguilles extrêmement petites. On l'obtient en faisant passer du chlore dans une dissolution concentrée et chaude de bichlorhydrate de cinchonine : il se forme un chlorhydrate de bichlorocinchonine, qui cristallise si on laisse refroidir ; mais si l'on neutralise l'acide chlorhydrique par de l'ammoniaque, la bichlorocinchonine se dépose en flocons, qu'on recueille sur un filtre, puis on les lave, et on les dissout dans l'alcool bouillant pour faire cristalliser.

Lorsqu'on traite le bichlorhydrate de cinchonine humide par du brome, il se forme deux produits alcalins, à l'état de bibromhydrate et de bichlorhydrate ; ce sont la *bromocinchonine*, $C^{40} H^{23} Br N^2 O^2$, dont les sels sont assez solubles dans l'alcool bouillant, et la *sesquibromocinchonine*, ayant pour formule $C^{40} H \frac{45}{2} Br \frac{3}{2} N^2 O^2$, dont les sels sont presque insolubles dans l'alcool, ce qui permet de les séparer.

Pour obtenir la bromocinchonine, on traite la dissolution chaude de sel de bromocinchonine par l'ammoniaque ; on fait bouillir pour chasser une partie de l'alcool : la bromocinchonine cristallise en lames par le refroidissement.

Le bibromhydrate de sesquibromocinchonine est traité par de l'eau bouillante ; on y ajoute de l'ammoniaque, qui la sépare sous la forme d'un précipité blanc, volumineux. On traite ce sel comme celui de bromocinchonine, et par le refroidissement de la dissolution alcoolique elle cristallise en aiguilles fines.

Digitized by Google

Quand on traite le chlorhydrate de cinchonine par un excès de brome, c'est la *bibromocinchonine* qu'on obtient aussi à l'état de chlorhydrate, dont on décompose de même par l'ammoniaque la dissolution bouillante, qui en se refroidissant laisse déposer cette base en aiguilles plates, incolores, nacrées. La formule de la bibromocinchonine est $C^{40} H^{22} Br^2 N^2 O^2$; cette substance est insoluble dans l'eau, et peu soluble dans l'alcool bouillant : à $+200°$ elle se noircit et se boursoufle.

L'iode se combine directement avec le cinchonine sans éliminer d'hydrogène; le produit, qui est d'un jaune safran foncé, est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et l'éther; cette substance est légèrement amère; elle fond à $+80°$. On nomme cette combinaison *iodocinchonine :* le nom d'iodure de cinchonine serait plus exact, car ici il n'y a pas de substitution.

Les acides dissolvent facilement la cinchonine en produisant des sels. Chauffée avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de plomb, la cinchonine donne une matière rouge, qu'on nomme *cinchonésine.* L'hydrate de potasse la change en quinoléine, mais moins facilement que la quinine. On l'emploie un peu en médecine, mais comme fébrifuge elle a moins d'action que la quinine.

L'extraction de la cinchonine est fondée sur les différences de solubilité qu'elle présente, ainsi que ses sels, avec la quinine : elle est moins soluble dans l'alcool; et dans une dissolution alcoolique de ces bases la cinchonine se sépare en cristallisant avant que la quinine se dépose; quand les deux bases sont à l'état de sulfate, celui de quinine cristallise, tandis que celui de cinchonine reste dans l'eau mère; enfin, et ce moyen est plus exact, la cinchonine étant presque insoluble dans l'éther, on traite par cet agent le mélange de ces deux bases précipitées : la cinchonine restée indissoute est alors traitée par l'alcool bouillant et un peu de noir animal pour la faire cristalliser en la décolorant.

La composition de la cinchonine a été déterminée par un grand nombre d'analyses, d'où l'on a tiré la formule qui correspond aux nombres suivants :

Carbone.	77,92
Hydrogène.	7,79
Azote.	9,09
Oxygène.	5,13
	99,93

Digitized by Google

SELS DE CINCHONINE.

Les sels de cinchonine sont presque tous plus solubles dans l'eau que les sels correspondants de quinine auxquels ils ressemblent; ils sont amers : la cinchonine forme également des sels neutres et des sels acides.

CHLORHYDRATES DE CINCHONINE.

Le chlorhydrate neutre de cinchonine a pour formule C^{40} H^{24} N^2 O^2, H Cl; il cristallise en prismes rhomboïdaux transparents ou en aiguilles; il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, et presque insoluble dans l'éther; il fond à une température inférieure à + 100°.

La bichlorhydrate, C^{40} H^{24} N^2 O^2, 2HCl, est très-soluble dans l'eau et l'alcool; dissous dans un mélange de ces deux liquides et abandonné dans un flacon ouvert, il donne par l'évaporation spontanée des cristaux très-nets en tables rhomboïdales.

On obtient ces deux sels en traitant la cinchonine par des quantités plus ou moins considérables d'acide chlorhydrique.

Le chloroplatinate de cinchonine, C^{40} H^{24} N^2 O^2, 2HCl, $PtCl^2$, est un précipité blanc, qui jaunit en se rassemblant; il est lentement soluble dans l'eau bouillante; par le refroidissement il se forme d'abord un précipité blanchâtre, puis il se produit des cristaux d'un jaune orangé foncé. On obtient le chloroplatinate en mêlant une dissolution de bichlorhydrate de cinchonine et une dissolution de chlorure de platine.

Le bichlorhydrate de cinchonine forme aussi avec le sublimé corrosif un sel double, dont la formule est C^{40} H^{24} N^2 O^2, 2HCl, HgCl, quand on mêle ensemble les dissolutions alcooliques de ces deux sels, qui en se combinant donnent une masse de petits cristaux aciculaires presque insolubles dans l'eau.

SULFATE DE CINCHONINE.

Le sulfate neutre de cinchonine, 2(C^{40} H^{24} N^2O^2,)2 SO^3, 2 HO + 4 HO, cristallise en prismes rhomboïdaux très-courts, terminés par un biseau ou tronqués, durs, transparents; ils sont inaltérables à l'air; ils contiennent 4 équivalents d'eau, qu'ils perdent quand on chauffe à + 120° : à cette température le sel est phosphorescent. Quand on maintient le sel à + 130° pendant quelques heures, il est entière-

Digitized by Google

ment changé en sulfate de cinchonicine. Le sel anhydre chauffé au-dessus de 120° fond et s'altère en produisant une résine rouge.

100 parties d'eau en dissolvent $1\frac{1}{2}$ à la température ordinaire, 100 d'alcool concentré en dissolvent 15,4; le sulfate de cinchonine est moins soluble dans l'alcool absolu et est tout à fait insoluble dans l'éther. On l'obtient en traitant la cinchonine par l'acide sulfurique étendu d'eau, en quantité exactement suffisante pour la saturer.

Le bisulfate, $C^{40}\ H^{24}\ N^2\ O^2,\ 2\ SO^3,\ 2\ HO + 6\ HO$, cristallise en octaèdres à base rhomboïdale, souvent modifiés; il est naltérable à l'air à la température ordinaire, mais si on le chauffe un peu ou si on le met au soleil, il s'effleurit.

100 parties d'eau en dissolvent 217 à + 14°, 100 d'alcool concentré en dissolvent 111 : l'alcool absolu en dissout son poids. On prépare le bisulfate en ajoutant au sulfate neutre une quantité d'acide sulfurique égale à celle qui a été employée pour l'obtenir; on évapore à pellicule, et on laisse refroidir.

CINCHONIDINE, $C^{40}\ H^{24}\ N^2\ O^2$.

La cinchonidine est un isomère de la cinchonine; elle cristallise en prismes rhomboïdaux, dont les faces sont striées, et qui sont inaltérables à une douce chaleur; ils sont friables et se réduisent facilement en poudre blanche, électrique par le frottement : ces cristaux sont anhydres. La cinchonidine est presque insoluble dans l'eau; très-soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther : sa dissolution dévie la lumière polarisée à gauche.

Les cristaux de cinchonidine fondent à + 175°, en un liquide jaunâtre, qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement; chauffés plus fortement au contact de l'air, ils se décomposent et brûlent avec une flamme fuligineuse, en donnant une odeur d'amandes amères et laissant beaucoup de charbon; chauffée avec de l'hydrate de potasse, la cinchonidine donne de la quinoléine; elle n'éprouve pas de changement apparent par l'action du chlore, même après l'addition d'ammoniaque, ce qui la distingne de la quinidine.

On extrait la cinchonidine d'une écorce qui ressemble au quinquina huamalius, et du quinquina de Maracaïbo; elle se trouve aussi avec un peu de quinine dans le quinquina de Bogota. Sa composition calculée est :

Digitized by Google

Carbone.	77,92
Hydrogène.	7,79
Azote.	9,09
Oxygène.	5,13
	99,93

D'après les analyses, les moyennes du carbone et de l'hydrogène sont pour le premier 76,66, et pour le second 7,75.

SELS DE CINCHONIDINE.

Les sels de cinchonidine sont plus solubles dans l'eau que ceux de quinine; ils sont très-solubles dans l'alcool et presque insolubles dans l'éther: quand on les chauffe ils se changent en sels de cinchonicine.

Le chlorhydrate cristallise en gros prismes rhomboïdaux; le sulfate neutre cristallise en aiguilles soyeuses, brillantes, qui ressemblent à l'albâtre.

CINCHONICINE, $C^{40} H^{24} N^2 O^2$.

La cinchonicine est un autre isomère de la cinchonine; elle se produit par une transformation de la cinchonine et de la cinchonidine quand on chauffe les sulfates de ces bases; elle a l'aspect d'une résine; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, elle dévie la lumière polarisée à droite; sa saveur est très-amère; elle est fortement alcaline, absorbe l'acide carbonique, forme des sels, et chasse l'ammoniaque de ses combinaisons.

MÉTHYLCINCHONINE, $C^{40} H^{24} N^2 O^2, C^2 H^3 O, HO$.

Quand on met la cinchonine en poudre en contact avec l'éther méthyliodhydrique, on obtient l'iodure de méthylcinchonine, qui cristallise en belles aiguilles quand la chaleur due à la réaction est passée; en traitant cette combinaison par l'oxyde d'argent récemment préparé il se forme de l'iodure d'argent et de l'hydrate de méthylcinchonine, qui reste en dissolution; on filtre et on évapore rapidement au bain-marie; la liqueur se colore, puis se prend

Digitized by Google

en une masse brune cristalline : en la dissolvant dans l'eau il s'en sépare une huile brune.

QUINOLÉINE, $C^{20} H^{9} N$.

La quinoléine, qu'on nomme aussi *leucol*, a été trouvée par Runge, dans le goudron de houille, où elle accompagne l'aniline. Nous venons de dire qu'elle se produisait par l'altération de la quinine, de la cinchonine et de leurs isomères ; Gerhardt l'a aussi obtenue avec la strychnine.

La quinoléine est une huile incolore, d'une odeur désagréable, qui rappelle les amandes amères ; sa saveur est âcre et amère ; elle a un grand pouvoir réfringent. Sa densité est de 1,081 à + 10° ; elle bout à + 239° : quand on la distille, elle laisse toujours un faible résidu jaune ; elle s'altère à l'air et se résinifie ; elle est un peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, et soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'ether, l'esprit de bois, l'aldéhyde, 'acétone, les huiles et les essences, ainsi que dans le sulfure de carbone. La quinoléine donne sur le papier une tache grasse, qui disparaît au bout de peu de temps ; elle verdit le sirop de dahlia : elle forme deux hydrates, selon M. Broméis.

Le chlore et le brome la transforment en une résine noire ; l'iode s'y dissout ; l'acide nitrique fumant l'attaque difficilement, mais il finit par la changer en une matière résineuse ; l'acide chromique sec l'enflamme : quand il est en dissolution, il donne un précipité cristallin jaune ; l'hypochlorite de chaux ne la colore pas.

On obtient la quinoléine en traitant la cinchonine par l'hydrate de potasse à chaud : on introduit dans une cornue tubulée de l'hydrate de potasse qu'on humecte avec un peu d'eau, et l'on chauffe, puis on y ajoute un peu de cinchonine en poudre ; on chauffe ensuite assez fortement pour faire rougir la matière : il se dégage alors du gaz hydrogène et des vapeurs qui sont de la quinoléine et de l'eau ; on les condense dans un récipient : il faut laisser refroidir à diverses reprises en enlevant l'appareil pour renouveler l'eau qui se vaporise pendant l'opération, et ajouter une nouvelle quantité de cinchonine.

Le produit recueilli est distillé pour séparer d'abord l'eau, qui entraîne un peu d'ammoniaque : on change le récipient pour continuer la distillation. La quinoléine qu'on recueille alors est mise

Digitized by Google

en digestion sur du chlorure de calcium en poudre et rectifiée. La quinoléine contient :

Carbone.	83,9
Hydrogène.	6,7
Azote.	9,4
	100,0

SELS DE QUINOLÉINE.

Les sels de quinoléine sont en général très-solubles; quelques-uns sont déliquescents et cristallisent difficilement, excepté le nitrate et l'oxalate. On les obtient directement.

Le chlorhydrate est déliquescent; sa formule est $C^{20} H^{9} N, HCl$; il donne avec le bichlorure de platine un sel double, qui peut cristalliser en belles aiguilles jaunes, solubles dans l'eau bouillante; il est à peine soluble dans l'eau froide. Le sulfate est déliquescent; le nitrate est très-soluble dans l'eau et l'alcool, dans lequel il cristallise en aiguilles incolores, partant d'un centre; il est insoluble dans l'éther.

ARICINE ou **CINCHOVATINE**, $C^{46} H^{26} N^{2} O^{6}$.

L'aricine cristallise en prismes plus longs que ceux de la cinchonine, blancs, d'une saveur amère, qui est lente à se faire sentir; l'aricine est inodore; elle fond à + 188°, en un liquide brunâtre; à la distillation elle donne des produits empyreumatiques fétides et laisse du charbon; elle est un peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très-soluble dans l'alcool; elle se dissout dans l'ammoniaque; l'acide nitrique concentré l'altère en la dissolvant : la dissolution est d'un vert foncé qui caractérise cette substance.

L'aricine a été découverte par Pelletier et Corriol, dans un quinquina blanc venant d'Arica; on la trouve aussi dans un quinquina blanc fibreux (*cinchona ovata*) venant de Jaen. On l'extrait par le procédé qui sert pour l'extraction de la quinine, c'est-à-dire qu'on traite à plusieurs reprises l'écorce pulvérisée par de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique; on fait bouillir et on précipite par la chaux : on traite le précipité par l'alcool à 90°, on filtre bouillant : l'aricine cristallise par le refroidissement; on distille l'eau mère, pour recueillir l'alcool; on redissout le précipité

Digitized by Google

dans l'acide chlorhydrique, on précipite les matières colorantes par une solution saturée de sel marin, on filtre, puis on précipite par l'ammoniaque. Le précipité est repris par l'alcool; on fait bouillir avec un peu de charbon animal, et l'on filtre. La composition de l'aricine calculée donne :

Carbone.	70,0
Hydrogène	6,6
Azote.	7,1
Oxygène	16,3
	100,0

SELS D'ARICINE.

Les sels d'aricine sont presque tous solubles et cristallisables; les alcalis en précipitent l'aricine, qui se dissout dans l'ammoniaque : on les obtient directement en traitant l'aricine par les acides étendus d'eau. Le chlorhydrate cristallise; il se combine avec le chlorure de platine, et donne un précipité jaune citron, très-peu soluble dans l'eau. Le sulfate neutre ne cristallise pas; il se prend en une masse gélatineuse, qui par la dessiccation offre l'aspect corné. Le bisulfate cristallise en aiguilles.

M. Wenckler a trouvé dans un quinquina du Para un alcali qui a l'apparence d'une résine, et que l'on suppose être par rapport à l'aricine ce que la quinoïdine est à la quinine et à la cinchonine. Ce chimiste lui a donné le nom de *paricine ;* il lui donne pour formule $C^{46} H^{26} N^{2} O^{7}$.

ALCALIS DE L'OPIUM.

L'opium renferme un grand nombre d'alcalis, qui n'ont pu être isolés que successivement; quelques-uns d'entre eux, ne s'y trouvant qu'en quantité très-faible, n'ont pu être découverts que dans les eaux mères et dans les résidus de traitement d'une grande quantité de cette matière. Ces alcalis s'y trouvent en combinaison avec un acide particulier, qu'on nomme acide *méconique*, et avec quelques acides minéraux, avec des sulfates, une substance neutre non azotée, la *méconine*, enfin, du caoutchouc. Le plus important de ces alcalis est la *morphine*, à laquelle on attribue les propriétés principales de l'opium : aussi pour obtenir la valeur d'un opium cherche-t-on à déterminer la proportion de morphine qu'il contient.

Digitized by Google

L'opium est en masses compactes pesant de 120 à 250 grammes; il est opaque; sa cassure est luisante, d'un brun rougeâtre; son odeur est vireuse, sa saveur amère; il se ramollit sous les doigts, raison pour laquelle il est toujours enveloppé de feuilles qui empêchent les morceaux de se souder. Il contient toujours de l'eau, dont la proportion varie de 35 à 55 pour 100; sa teneur en morphine varie beaucoup : l'opium qui vient de Smyrne en contient la plus grande quantité, qui s'élève souvent à 15 pour 100; celui qui vient de l'Inde en contient 10 au plus; celui qu'on exporte de Chine n'en contient, selon le docteur Moucad, que de 1 à 5. M. Payen, qui a analysé de l'opium de l'Algérie, a trouvé qu'il en contient 12. La proportion de cet alcaline dépend pas cependant du climat et du terrain seulement, elle dépend aussi de la variété de pavot d'où on l'a retiré. M. Aubergier, à Clermont-Ferrand, trouve dans l'opium produit par le pavot pourpre 11,23 pour 100 de morphine, et de 14 à 17 dans celui du pavot blanc. Les alcalis de l'opium sont au moins au nombre de six, qui sont tous déterminés : la *morphine*, $C^{34} H^{19} NO^{6} + 2HO$; la *codéine*, $C^{46} H^{21} N O^{6} + 2 HO$; la *thébaïne*, $C^{38} H^{31} N O^{6}$; la *papavérine*, $C^{40} H^{21} N O^{8}$; la *narcotine*, $C^{46} H^{25} N O^{14}$; la *narcéine*, $C^{46} H^{19} N O^{18}$; enfin, la *pseudomorphine*, *l'opianine*, la *méconine* et la *porphyronine*, trouvée par M. Merk dans l'opium du Bengale.

MORPHINE, $C^{34} H^{19} N O^{6} + 2 HO$.

La morphine a été obtenue à l'état de pureté par Sternuerner; elle était déjà connue, mais à l'état impur, à la fin du dix-septième siècle, sous le nom de *magisterium opii*. La morphine cristallise en prismes incolores, transparents, courts; elle a une saveur très-amère, est très-vénéneuse et inodore; quand on la chauffe, elle fond en perdant 2 équivalents d'eau de cristallisation; par le refroidissement elle se prend en une masse radiée; chauffée fortement, elle se décompose et laisse un abondant résidu de charbon. La morphine est presque insoluble dans l'eau froide, l'eau bouillante n'en dissout que $\frac{1}{500}$ de son poids; elle est assez soluble dans l'alcool, mais plus à chaud qu'à froid : il en dissout alors $\frac{1}{15}$. Elle est moins soluble dans l'alcool absolu et presque insoluble dans l'éther et les essences. La morphine dissoute dans l'alcool a une réaction alcaline : elle dévie la lumière polarisée à gau-

Digitized by Google

che ; soluble dans les dissolutions de potasse, de soude et de chaux, elle l'est à peine dans l'ammoniaque.

Quand on fait passer du chlore dans de la morphine délayée dans l'eau, la liqueur se colore en jaune orangé, puis la morphine se dissout entièrement ; si l'on continue à faire passer du chlore, la liqueur se colore en jaune, puis elle laisse déposer des flocons, qui se dissolvent en partie dans l'alcool.

L'iode forme avec la morphine une combinaison particulière brun-rouge, qu'on nomme *iodomorphine*, laquelle est plutôt un sesqui-iodure de morphine, car il n'y a pas de substitution ; sa formule est $4(C^{34} H^{19} N O^{6}), I^{6}$.

L'acide nitrique concentré colore la morphine en jaune orangé, puis en jaune ; si l'on chauffe ce produit avec de la potasse, il s'en dégage un alcali volatil.

L'acide sulfurique transforme la morphine en *sulfomorphide*, qui est une matière blanche, caillebottée, amorphe, verdissant à la longue spontanément : cette coloration s'opère rapidement quand on la chauffe à + 130° ; la sulfomorphide se dissout dans l'eau bouillante, qui prend la couleur vert d'émeraude ; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther : la chaleur la décompose en donnant un charbon volumineux ; sa formule est $C^{68} H^{36} N^{2} O^{16} S^{2}$: ainsi dans ce composé 2 équivalents de soufre se sont substitués à 2 d'hydrogène.

La morphine chauffée à + 200° avec un excès d'hydrate alcalin donne à la distillation un liquide contenant de la méthylamine.

La morphine exerce une vive action réductive : ainsi lorsqu'on la chauffe avec des dissolutions, même faibles, d'acide iodique ou periodique, elle met l'iode en liberté ; elle réduit les sels d'or ; elle réduit aussi les sels d'argent, après un certain temps ; elle colore en bleu foncé la dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer : ce qui fait qu'on emploie cette réaction pour caractériser la présence de cet alcali.

Les éthers éthyl et méthyliodhydrique agissent à chaud sur la morphine, et produisent des iodhydrates d'éthyl et de méthylmorphine, dont on peut séparer ces bases au moyen de l'oxyde d'argent.

La morphine chauffée avec du bichlorure de platine devient presque noire ; il se forme alors un alcali nouveau et un acide qui est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais qui produit des sels solubles avec les alcalis, et un sel insoluble avec l'oxyde d'argent.

L'extraction de la morphine de l'opium peut se faire de différen-

Digitized by Google

tes manières; nous ne citerons qu'un procédé, qui est dû à Robertson et a été un peu modifié par Robiquet et M. Gregory : c'est le procédé généralement adopté. On épuise 1 kilogramme d'opium très-divisé par 3 litres d'eau froide, puis après avoir décanté on traite encore au moins deux fois par 2 autres litres d'eau ; on réunit les liqueurs, auxquelles on ajoute 100 grammes de marbre blanc en poudre fine, et l'on évapore à consistance de sirop, dans un bain-marie à une température qui ne dépasse pas + 75°, puis on laisse refroidir; on traite alors par 3 litres d'eau, et l'on filtre pour séparer le méconate de chaux insoluble qui s'est formé. La nouvelle liqueur filtrée est évaporée à feu doux ou mieux au bain-marie de manière à la réduire au quart de son volume : à ce point, et pendant qu'elle est chaude, on verse une dissolution de 50 grammes de chlorure de calcium dans 100 grammes d'eau, à laquelle on ajoute 8 grammes d'acide chlorhydrique. Après quinze jours de repos, on y trouve un dépôt cristallin ; on le reçoit sur une toile; on l'exprime, puis on le délaye plusieurs fois successivement avec de l'eau, et on en exprime à chaque fois. On le dissout alors dans l'eau bouillante pour faire cristalliser le sel : les nouveaux cristaux sont dissous dans 3 kilogrammes d'alcool ; on fait bouillir avec du noir animal pour décolorer, on filtre bouillant, et l'on précipite la morphine par de l'ammoniaque, qu'on met en léger excès.

La morphine retient presque toujours une certaine quantité de narcotine, qu'on peut enlever en traitant par l'éther, qui ne dissout pas sensiblement la morphine : on peut aussi redissoudre la morphine dans l'acide chlorhydrique et traiter la liqueur par un excès d'une dissolution faible de potasse caustique qui dissout la morphine seulement après l'avoir précipitée.

SELS DE MORPHINE.

Les sels de morphine sont très-solubles dans l'eau et l'alcool, ils sont insolubles dans l'éther ; ils sont souvent cristallisables ; leur saveur est amère ; ils sont précipités par les carbonates alcalins et par l'ammoniaque, dont il ne faut pas mettre un excès, quoique la morphine ne soit pas sensiblement soluble dans ce réactif : l'acide gallotannique la précipite en blanc : ce précipité est soluble dans l'acide acétique. Lorsqu'on ajoute de l'acide tartrique à leurs dissolutions et qu'on sature par un bicarbonate, les sels de morphine ne sont plus précipités. On les prépare en traitant la morphine par les

Digitized by Google

acides étendus d'eau : l'iodate ne peut pourtant pas s'obtenir, parce que la morphine réduit l'acide iodique, et cependant on peut obtenir le chlorate, quoique l'acide chlorique soit plus facile à réduire que l'acide iodique. Ces sels sont tous vénéneux. Le chlorydrate de morphine cristallise en fibres soyeuses; l'eau bouillante en dissout son poids; il est encore plus soluble dans l'alcool : les cristaux contiennent 6 équivalents ou 14,38 pour 100 d'eau de cristallisation, qu'ils perdent quand on les chauffe à + 130°. Sa formule est $C^{34} H^{19} N O^{6}, HCl + 6 HO$.

Le chlorhydrate de morphine se combine avec le bichlorure de platine, et ce sel double forme un précipité jaune caillebotté se ramollissant dans l'eau bouillante, qui en dissout une petite quantité. La liqueur évaporée lentement le donne en petits cristaux; sa formule est $C^{34} H^{19} NO^{6}, HCl, Pt Cl^{2}$. Ce sel se combine aussi avec 4 équivalents de sublimé corrosif. L'acide sulfurique forme avec la morphine un sel neutre, $2 (C^{34} H^{19} NO^{6},) 2 SO^{3}, 2HO + 10 HO$, cristallisable en prismes incolores, d'un éclat nacré, très-solubles dans l'eau : à + 130° on leur fait perdre 10 équivalents ou 11,87 pour 100 d'eau de cristallisation.

L'acétate de morphine est presque le seul des sels de morphine qui soit employé en médecine; il cristallise en aiguilles groupées; il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Quand on chauffe pour concentrer sa dissolution aqueuse, il se décompose en partie en dégageant de l'acide acétique; il se dépose de la morphine : aussi pour le faire cristalliser faut-il laisser la dissolution s'évaporer spontanément.

CODÉINE, $C^{36} H^{21} NO^{6} + 2 HO$.

La codéine anhydre cristallise en octaèdres à base rectangulaire, qui fondent à + 150° : la codéine hydratée contient 2 équivalents d'eau de cristallisation; sa forme dérive du rhomboèdre. La codéine est assez soluble dans l'eau bouillante, à + 15° : 100 parties d'eau dissolvent 1,26 de codéine; elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther : ses dissolutions dévient la lumière polarisée à gauche; chauffée avec une petite quantité d'eau, elle fond en un liquide oléagineux, plus pesant que l'eau.

Le chlore réagit sur la codéine en dissolution dans l'eau, et donne plusieurs composés; la liqueur devient presque noire. L'am-

Digitized by Google

moniaque en précipite une matière amorphe résineuse, qui est un peu soluble dans l'eau bouillante et s'en dépose en petits prismes, souvent jaunâtres, très-solubles dans l'alcool et très-peu dans l'éther. Ce composé est la *chlorocodéine*, dont la formule est $C^{36} H^{20} Cl H O^{6} + 3 HO$. C'est une base qui forme des sels cristallisables.

Le brome en dissolution dans l'eau ajouté par petites portions à de la codéine en poudre fine la dissout, et la liqueur prend une teinte rougeâtre ; en ajoutant de l'ammoniaque, quand la codéine est entièrement dissoute, il se forme un précipité pulvérulent blanc d'argent, qu'on lave à l'eau pour dissoudre la codéine non transformée, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique pour précipiter de nouveau par l'ammoniaque ; enfin, on dissout dans l'alcool bouillant pour faire cristalliser. Ce produit est la *bromocodéine*, dont la formule est $C^{34} H^{20} Br N O^{6}$; la bromocodéine est presque insoluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'alcool bouillant ; quand on la chauffe elle fond, puis elle se décompose.

Lorsqu'on continue à ajouter de l'eau bromée après la dissolution de la codéine, on voit se produire un précipité jaune clair, qui augmente à mesure qu'on ajoute du brome : c'est un sesquibromhydrate de *tribromocodéine ;* on recueille ce précipité sur un filtre, on le lave à l'eau froide, dans laquelle il est à peine soluble. On dissout d'abord ce sel dans de l'acide chlorhydrique faible, et par l'ammoniaque l'on précipite la base, qui est sous forme floconneuse, presque insoluble dans l'eau et l'éther, très-soluble dans l'alcool : sa formule est $C^{34} H^{18} Br^{3} N O^{6}$.

L'iode et la codéine en dissolution dans l'alcool réagissent, et produisent un composé dont la formule est $(C^{36} H^{21} NO^{6})^{2} I^{6}$, et qu'on nomme *iodocodéine :* si les dissolutions sont concentrées, les cristaux paraissent au bout de quelques heures ; si elles sont étendues, les cristaux se forment plus lentement, mais ils sont plus nets ; ils ont la forme de lames triangulaires, qui sont d'un rouge rubis par réfraction et violettes par réflexion, avec un vif éclat métallique ; ces cristaux sont insolubles dans l'eau et l'éther, mais solubles dans l'alcool, qu'ils colorent en brun rouge. Ce composé se détruit en partie à + 100°, car une portion de l'iode se dégage.

Le cyanogène forme avec la codéine, sans substitution d'hydrogène, une combinaison qu'on nomme *cyanocodéine*, dont la formule est $C^{36} H^{21} N O^{6}, Cy^{2}$, et qui cristallise en tables hexagones, incolores ou un peu jaunâtres, très-brillantes, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Digitized by Google

L'acide nitrique concentré réagit violemment sur la codéine : il se dégage beaucoup de vapeurs nitreuses ; la liqueur devient rouge, et il se forme par l'évaporation au bain-marie une matière résineuse, soluble en rouge dans les alcalis. Si l'on étend l'acide nitrique avec assez d'eau pour que sa densité soit de 1,06, en chauffant doucement et en y ajoutant successivement la codéine en poudre, il se produit un autre composé, qu'on nomme *nitrocodéine,* dont la formule est $C^{34} H^{20} (N O^4) N O^6$. On chauffe doucement jusqu'à ce qu'une petite quantité de la liqueur traitée par l'ammoniaque donne un pécipité abondant. On sature alors l'acide par l'ammoniaque, on agite ; la nitrocodéine se dépose en petites lames un peu jaunâtres ; on filtre, on la dissout dans l'acide chlorhydrique, et on la précipite de de nouveau par l'ammoniaque : après l'avoir lavée à l'eau froide, dans laquelle elle est sensiblement insoluble, on la fait bouillir dans de l'alcool avec du charbon animal pour la décolorer, et l'on filtre bouillant. La nitrocodéine est peu soluble dans l'éther ; elle se combine avec les acides et forme des sels cristallisables : traitée par l'ammoniaque concentrée, elle produit un autre alcali, qu'on nomme *azocodéine*.

L'acide sulfurique un peu étendu et en excès modifie la codéine quand on les chauffe ensemble pendant longtemps à une douce chaleur ; il en résulte une matière qui par le carbonate de soude est précipitée en poudre grise à reflets verts ; elle fond à + 100° en une masse noire ; elle ne cristallise pas, ses sels sont également incristallisables : on la nomme *codéine amorphe*. Si l'on prolonge très-longtemps l'action de l'acide sulfurique, la matière devient d'un vert foncé.

Les hydrates de potasse et de soude décomposent la codéine à une douce chaleur : il se dégage de l'ammoniaque en même temps que de la méthylamine, de la tritylamine et un alcali volatil cristallisable ; il reste une masse noire.

La codéine est employée en médecine à l'état de nitrate comme calmant : elle procure le sommeil sans la pesanteur de tête que cause la morphine ; elle exerce une action particulière sur l'économie animale. A la dose de 2 à 3 décigrammes elle produit, selon M. Gregory, le même effet que les liqueurs alcooliques et une démangeaison très-vive sur tout le corps, puis un affaissement désagréable accompagné de nausées et de vomissements.

La séparation de la codéine est fondée sur sa solubilité dans l'éther. M. Merk précipite le mélange de chlorhydrates de morphine et de

Digitized by Google

codéine par la soude pure; il lave le précipité à l'eau froide, et le traite par l'alcool froid; puis il sature la dissolution alcoolique par l'acide sulfurique et chasse l'alcool par distillation; il ajoute de l'eau froide au résidu tant qu'il se trouble; il filtre et évapore à consistance de sirop, puis agite avec un excès de potasse et d'éther, qui dissout seulement la codéine; il filtre, laisse évaporer spontanément, et enlève ensuite au moyen de l'alcool une matière résineuse qui l'empêche de cristalliser. La composition calculée est :

Carbone.	68,13
Hydrogène.	7,25
Azote.	4,41
Oxygène.	20,21
	100,00

SELS DE CODÉINE.

Les sels de codéine s'obtiennent en dissolvant cet alcali dans les acides étendus d'eau; ils sont solubles, cristallisables, très-amères; l'acide nitrique ne les rougit pas, ils ne se colorent pas en bleu par le sulfate de sesquioxyde de fer; les alcalis fixes les précipitent immédiatement; l'ammoniaque ne les précipite qu'à la longue, et alors la codéine cristallise; l'acide gallotannique les précipite.

Le chlorhydrate cristallise en petits prismes, plus solubles à chaud qu'à froid, et contenant 4 équivalents d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à + 121° en même temps qu'une partie de l'acide; il forme avec le chorure de platine un sel dont la formule est $C^{36} H^{21} NO^{6}, HCl, Pt Cl^{2} + 4 HO$.

Le sulfate de codéine a pour formule $2 (C^{36} H^{21} NO^{6}), 2 (SO^{3} HO) + 10 HO$; il cristallise en petits prismes rhomboïdaux groupés, contenant 10 équivalents d'eau de cristallisation; il se dissout dans trente fois son poids d'eau froide, il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; il a une réaction acide, à moins qu'on ne lui fasse subir plusieurs cristallisations.

Le nitrate de codéine cristallise en petits prismes; il est très-soluble dans l'eau bouillante; quand on le chauffe il fond, brunit, et se prend par le refroidissement en une masse résineuse : chauffé plus fortement, il se décompose en laissant un charbon volumineux. Sa préparation demande quelques précautions : il faut traiter la codéine en poudre fine par de l'acide nitrique d'une densité de 1,06, que

Digitized by Google

l'on n'ajoute que peu à peu, en ayant soin de n'en pas mettre en excès, car il produirait de la nitrocodéine.

ÉTHYLCODÉINE, $C^{36}H^{20}(C^4H^5)NO^6$.

L'éthylcodéine est un liquide alcalin, qui absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air; pour l'obtenir on chauffe au bain-marie à + 100° pendant deux heures, dans un tube scellé à la lampe, un mélange de codéine dissoute dans de l'alcool absolu et d'une petite quantité d'éther iodhydrique; après le refroidissement il se dépose des aiguilles fines, en groupes radiés, qui sont de l'iodhydrate d'éthylcodéine, qu'on traite ensuite par l'oxyde d'argent pour obtenir l'éthylcodéine.

THÉBAÏNE, $C^{38}H^{21}NO^6$.

La thébaïne ou *paramorphine* a été découverte par Pelletier; elle cristallise en paillettes nacrées, éclatantes; elle fond à + 125°, et se décompose à une température supérieure; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble, surtout à chaud, dans l'alcool et l'éther; elle a une saveur âcre et styptique; elle est très-vénéneuse : 5 centigrammes injectés dans les veines d'un chien produisent des accidents tétaniques, puis la mort. La thébaïne est insoluble dans les alcalis fixes et dans l'ammoniaque.

Le chlore et le brome attaquent la thébaïne et la changent en une matière résineuse. L'acide nitrique concentré réagit vivement sur cet alcali : il se dégage des vapeurs nitreuses, la liqueur devient jaune; traitée par la potasse, elle rougit, et il s'en sépare un alcali volatil. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en rouge foncé; quand il est un peu étendu d'eau il la dissout; si l'on chauffe il se forme une matière d'apparence résineuse, soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose par le refroidissement en cristaux très-petits. La composition de la thébaïne calculée est :

Carbone.	73,31
Hydrogène.	6,75
Azote.	4,50
Oxygène.	15,44
	100,00

Digitized by Google

SELS DE THÉBAÏNE.

Les sels de thébaïne sont très-solubles ; ils ne cristallisent pas dans leurs dissolutions aqueuses, mais dans les dissolutions alcooliques ou éthérées. Le chlorhydrate s'obtient en traitant au moyen d'une dissolution alcoolique d'acide chlorhydrique la thébaïne en dissolution dans l'alcool, en ayant soin de ne pas employer un excès d'acide ; il cristallise en rhomboèdres, peu solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther, et très-solubles dans l'eau : par l'évaporation cette dissolution donne une masse d'apparence résineuse. La formule du chlorhydrate séché à + 100° est $C^{38} H^{21} N O^{6}$, $HCl + 2 HO$.

Le chlorhydrate de thébaïne est précipité en jaune par le bichlorure de platine; ce sel double est à peine soluble dans l'eau bouillante : sa formule est $C^{38} H^{21} N O^{6}$, HCl, $Pt Cl^{2} + 2 HO$.

Le sulfate s'obtient en traitant par l'acide sulfurique une dissolution de thébaïne dans l'éther : il cristallise ; il se forme aussi un dépôt d'apparence résineuse, mais qui au bout d'un certain temps devient cristallin.

PAPAVÉRINE, $C^{40} H^{21} N O^{8}$.

La papavérine cristallise en groupes d'aiguilles incolores par le refroidissement de sa dissolution alcoolique ; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther bouillants ; elle n'a qu'une faible action sur le papier de tournesol rougi : traitée par l'acide sulfurique concentré, elle prend une couleur d'un bleu foncé qui la caractérise.

L'acide nitrique agit sur la papavérine, et forme un composé nitré. L'acide sulfurique étendu et l'oxyde de manganèse mis en ébullition pendant quelque temps avec la papavérine colorent le liquide en brun : la liqueur filtrée bouillante laisse déposer à la longue un produit cristallin. Cette substance n'a pas d'action sensible sur l'économie animale.

Pour obtenir la papavérine, on traite par l'alcool le précipité obtenu par la soude dans l'extrait aqueux d'opium, on évapore la liqueur, qui a pris une couleur brune, et l'on traite le résidu par un acide étendu ; on filtre, et l'on ajoute de l'ammoniaque, qui précipite une matière brune, résineuse, contenant la papavérine. On dessèche cette matière au bain-marie, puis on la mêle avec

Digitized by Google

son poids d'alcool; il en résulte une masse molle, qui finit par se solidifier par la formation d'une grande quantité de cristaux, qu'on exprime à plusieurs reprises entre plusieurs doubles de papier à filtre, et qu'on fait dissoudre dans l'alcool bouillant, auquel on ajoute un peu de charbon animal pour décolorer; on filtre ensuite bouillant : la papavérine cristallise alors, et dans cet état elle contient une quantité notable de narcotine, que l'on ne peut séparer qu'en dissolvant dans de l'acide chlorhydrique faible, dont il faut éviter d'employer un excès. Le chlorhydrate de papavérine, très-peu soluble dans l'eau à froid, cristallise; en le lavant à l'eau froide on enlève toute la narcotine : on dissout alors le chlorhydrate purifié pour en précipiter l'alcali par l'ammoniaque. La composition de la papavérine calculée donne :

Carbone.	70,79
Hydrogène.	6,20
Azote.	4,13
Oxygène.	18,88
	10,000

SELS DE PAPAVÉRINE.

Le chlorhydrate de papavérine s'obtient en traitant cet alcali par l'acide chlorhydrique étendu d'eau : on chauffe légèrement; quand tout est dissous, on ajoute un excès d'acide : le chlorhydrate se dépose, sous la forme d'un liquide oléagineux, qui se prend en gros cristaux; sa formule est $C^{40} H^{21} N O^{8}$, HCl; il donne avec le bichlorure de platine un précipité jaune, dont la formule est $C^{40} H^{22} N O^{8}$, HCl, $Pt Cl^{2}$. Le sulfate s'obtient aussi directement au moyen de l'acide sulfurique étendu; il cristallise. Le nitrate peut également être préparé directement; mais comme une décomposition de la papavérine est à craindre, il vaut mieux le préparer au moyen du chlorhydrate et du nitrate d'argent; si l'on opère et si l'on filtre à chaud, le nitrate cristallise par le refroidissement : sa formule est $C^{40} H^{21} NO^{8}$, $N O^{5}$, HO.

NARCOTINE, $C^{46} H^{25} N O^{14}$.

La narcotine est un des alcalis organiques le plus anciennement découverts; c'est Derosne qui la trouva, vers 1804; Robiquet l'a

Digitized by Google

mieux fait connaître. La narcotine est incolore; elle cristallise en prismes droits rhomboïdaux ou en aiguilles aplaties, transparentes, brillantes. Elle est amère, vénéneuse; elle fond à + 170°; par un lent refroidissement elle devient cristalline; à + 190° elle se colore, à + 220° elle se décompose en se boursouflant: il se dégage de l'ammoniaque. Le résidu, brun, contient un acide particulier, insoluble dans l'eau et les acides, soluble dans l'alcool; en le dissolvant dans la potasse, et traitant cette dissolution filtrée par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité gélatineux rougeâtre, qui ressemble à l'hydrate de peroxyde de fer; on le purifie en le dissolvant dans l'alcool, qui se colore en rouge jaunâtre: on le nomme acide *humopique*; sa formule est $C^{46}\ H^{22}\ O^{14}$.

La narcotine est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante n'en dissout que $\frac{1}{1000}$; elle est peu soluble dans l'alcool et l'éther à froid, plus soluble à chaud; ses dissolutions ont une réaction alcaline, et dévient la lumière polarisée à gauche; elle se dissout aussi dans les essences et les huiles grasses; elle est insoluble dans les alcalis. Ses dissolutions ne colorent pas en bleu les sels de peroxyde de fer; le caractère distinctif de la narcotine consiste dans l'action du sulfocyanure de potassium sur ses dissolutions, qui lors même qu'elles n'en contiennent que des traces donnent un précipité rose foncé soluble dans un excès de ce réactif. Le chlore gazeux colore la narcotine en jaune; à + 100° il se dégage de l'acide chlorhydrique.

L'acide nitrique et les différents moyens d'oxydation, tels que l'acide sulfurique avec le peroxyde de manganèse, le bichlorure de platine, donnent une série de produits qui se succèdent souvent en prolongeant l'action oxydante; quelquefois deux substances se produisent simultanément, comme par une sorte de dédoublement, en absorbant de l'oxygène, qui forme de l'eau aux dépens de l'hydrogène de la narcotine : ainsi en fixant 2 équivalents d'oxygène, la narcotine donne 2 équivalents d'eau, de la *cotartine*, $C^{26}\ H^{13}\ N\ O^{6}$, et de l'*opianyle*, $C^{20}\ H^{10}\ O^{8}$, ou de hydrure d'opianyle,

$$C^{46}\ H^{25}\ N\ O^{14} + O^{2} = 2\ HO + C^{26}\ H^{13}\ N\ O^{6} + C^{20}\ H^{10}\ O^{6}.$$

Le premier de ces corps est une base cristallisable en aiguilles incolores; il est à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, qui se colore en brun, et très-soluble dans l'éther et l'ammoniaque. La chaleur lui fait perdre 2 équivalents d'eau de cristallisation, puis le décompose; il répand alors une odeur désagréable; l'acide nitrique étendu

Digitized by Google

change cette base en acide *apophyllique*, dont la formule est $C^{16} H^{7} N O^{8}$. La cotartine forme des sels solubles.

L'hydrure d'opyanile cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à + 110°; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, dans laquelle il fond; il est soluble dans l'alcool et l'éther.

Quand on fait agir sur la narcotine un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ou du bichlorure de platine, il se forme un acide qu'on nomme acide *opianique*, dont la formule est $C^{20} H^{9} O^{9}$, HO. Cet acide cristallise en aiguilles incolores; sa saveur est amère; il est très-soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; il fond à + 140°. On peut le distiller sans qu'il se décompose; ses vapeurs répandent une odeur aromatique, et elles brûlent avec une flamme fuligineuse.

L'acide sulfhydrique gazeux en passant dans une dissolution opianique chauffée à + 70° transforme l'acide opianique en acide *sulfopianique*, qui cristallise en prismes jaunes, fusibles à + 100°, en un liquide huileux, qui par le refroidissement se prend en une masse transparente; chauffé un peu plus fortement, il se décompose en produisant des vapeurs qui en se condensant forment des aiguilles; l'acide sulfopianique est soluble dans l'alcool; sa formule est $C^{20} H^{10} O^{8} S^{2}$.

L'acide opianique forme des sels solubles, cristallisables, qu'on peut obtenir en traitant les carbonates par l'acide opianique.

L'acide apophyllique, dont nous avons donné plus haut la formule en indiquant dans quelles circonstances il se produit, est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid; une dissolution saturée bouillante le laisse cristalliser en prismes anhydres; si elle n'est pas saturée, il cristallise en octaèdres à base rhomboïdale, contenant 9 pour 100 d'eau de cristallisation: L'acide apophyllique fond à + 205°, et par le refroidissement se prend en une masse cristalline; chauffé plus fortement en vase clos, il se décompose en produisant un alcali huileux volatil. Il forme des sels solubles.

L'acide opianique, mis en contact avec du bioxyde de plomb dans l'eau qu'on maintient en ébullition et dans laquelle on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'on voie de l'acide carbonique se dégager, produit un acide, qu'on nomme *hémipinique*, dont la formule est $C^{20} H^{16} O^{12}$ ou $C^{10} H^{5} O^{6}$, et qui se dépose par le refroidissement de la liqueur filtrée: il cristallise en prismes romboïdaux obliques, incolores; sa saveur est amère, astringente;

Digitized by Google

il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Les cristaux contiennent 4 équivalents ou 13,5 pour 100 d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à + 100°. Il est volatil, et ses vapeurs se condensent en lames brillantes; il fond à + 180°, et par le refroidissement il se prend en une masse cristalline.

L'acide hémipinique forme des sels solubles, excepté avec le fer, le plomb et l'argent; ce caractère le distingue de l'acide opianique, et donne un moyen de séparer exactement ces deux acides, qui sont souvent mêlés dans la dissolution résultant de la préparation de l'acide hémipinique.

La narcotine se trouve dans le résidu non dissous de l'extrait d'opium, tandis que la liqueur contient sensiblement toute la morphine et des traces seulement de narcotine. On traite le résidu par l'acide chlorhydrique étendu d'eau; on filtre, puis on précipite la dissolution par le carbonate de soude; on recueille le précipité qui se forme; on le sèche pour le dissoudre dans l'alcool à 80° c. bouillant; on filtre de nouveau, et l'on distille au bain-marie de manière à recueillir les deux tiers de l'alcool employé : le résidu de la distillation abandonné à l'évaporation spontanée laisse déposer la narcotine, qui est entièrement cristallisée au bout de vingt-quatre heures. On peut aussi l'extraire directement de l'opium en le traitant par l'éther : sa composition calculée donne :

Carbone. . . .	64,61
Hydrogène . .	5,85
Azote.	3,31
Oxygène . . .	26,23
	100,00

SELS DE NARCOTINE.

Les sels de narcotine sont très-peu stables; la narcotine se sépare en grande partie des acides avec lesquels on l'a combinée, soit par l'évaporation, soit par l'addition d'une grande quantité d'eau. Ses sels sont amers, ils rougissent la teinture de tournesol, ils sont solubles dans l'eau et quelques-uns dans l'alcool. Le sulfocyanure de potassium donne immédiatement un précipité rose foncé dans les dissolutions de narcotine, même quand elles n'en contiennent qu'une quantité impondérable; ce précipité est soluble dans un excès de réactif. Quand on ajoute de l'acide tartrique à une dissolution d'un sel de

Digitized by Google

narcotine, et qu'on sursature au moyen d'un bicarbonate alcalin, il se forme un précipité blanc; on obtient directement des sels de narcotine.

Le chlorhydrate est extrêmement soluble dans l'eau et cristallise difficilement en aiguilles radiées; sa formule est $C^{46} H^{25} N O^{14}, HCl$: il se combine avec le bichlorure de platine, dont il ne faut pas employer un excès, pour éviter l'action oxydante, qui produit quelques-uns des dérivés que nous avons décrits : ce chlorure double est un précipité jaune peu stable, car il se décompose par le lavage.

Le chlorhydrate forme aussi une combinaison avec le sublimé corrosif, en produisant un précipité blanc; il est soluble dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, et peut alors cristalliser.

Le sulfate de narcotine ne cristallise pas; quand on l'évapore il devient visqueux et se solidifie peu à peu; on l'obtient en dissolvant la narcotine dans l'acide sulfurique étendu. On peut en modifiant le mode d'opérer, obtenir un produit nommé *sulfo-narcotide* par Laurent et Gerhardt; à cette fin, on humecte la narcotine, et on la chauffe en y ajoutant de l'acide sulfurique étendu : la liqueur devient verte, puis s'épaissit; on ajoute alors de l'eau, on fait bouillir, on filtre, et par le refroidissement le sulfo-narcotide se dépose en une poudre verte, presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, et non cristallisable, que la chaleur décompose, en donnant beaucoup de charbon, de l'eau et des matières huileuses infectes. Ces chimistes lui ont attribué la formule $C^{92} H^{48} N^{2} S^{2} O^{32}$.

AMIDES DÉRIVÉS DE LA NARCOTINE.

On connaît deux amides de ce genre, qu'on nomme l'un *opiammon*, et qui a pour formule $C^{40} H^{19} N O^{16}$: c'est une poudre jaunâtre, d'apparence cristalline, insoluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'eau bouillante; quand on chauffe cet amide à vase clos, il ne se sublime pas, et grimpe le long des parois du vase; mais à l'air libre il donne une vapeur jaune et répand l'odeur d'acide opianique. Chauffé avec une dissolution de potasse caustique, il s'y dissout, la colore en jaune; il se dégage de l'ammoniaque, et la potasse se combine avec un acide particulier qui se forme, et que M. Wœhler nomme *xanthophénique* : en saturant la potasse au moyen de l'acide chlorhydrique, la liqueur se trouble, et laisse déposer cet acide en flocons jaunes.

Digitized by Google

L'opiammon s'obtient en évaporant la dissolution d'opianate d'ammoniaque; il reste une masse blanche amorphe, transparente; on chauffe à une température un peu supérieure à + 100° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque : elle devient alors jaune citron; on la pulvérise et on la traite par l'eau bouillante, afin de dissoudre l'opianate d'ammoniaque, qui n'a pas été décomposé. Sa composition calculée donne :

Carbone.	59,8
Hydrogène.	4,7
Azote	3,5
Oxygène.	32,0
	100,0

L'autre espèce d'amide s'obtient en traitant la narcotine par l'acide nitrique très-étendu; on le nomme *teropiammon*; sa formule est $C^{60} H^{29} N O^{26}$; il cristallise en fines aiguilles incolores; il est insoluble dans l'eau, plus soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther. L'acide sulfurique le dissout à froid, en se colorant en jaune; si l'on chauffe, la dissolution devient d'une belle couleur cramoisie.

Ces deux amides traités par les dissolutions alcalines à chaud dégagent de l'ammoniaque; il reste un opianate.

Pour obtenir le teropiammon on ajoute 10 parties d'eau à 3 ½ d'acide nitrique d'une densité de 1,4, puis 1,4 parties de narcotine; on chauffe au bain-marie, en ne dépassant pas la température de + 40° : la narcotine se dissout peu à peu, et la réaction s'opère sans dégagement de gaz ni de vapeurs. Dès que la narcotine est dissoute, il se forme un précipité blanc, floconneux, volumineux, cristallin; lorsqu'il n'augmente plus, on filtre sur de l'asbeste, on lave à l'eau froide, puis on dissout dans l'alcool bouillant pour faire cristalliser. Sa composition calculée est :

Carbone	58,91
Hydrogène. . .	4,74
Azote.	2,29
Oxygène	34,06
	100,00

Digitized by Google

MÉCONINE, C^{20} H^{10} O^{8}.

La méconine a été découverte par Dublanc jeune: elle cristallise en prismes hexagones; elle est incolore, inodore; sa saveur devient âcre au bout de peu de temps; elle fond à + 90°, et se solidifie à + 75 en une masse ressemblant à de la graisse; à une température élevée elle distille sans décomposition; elle est un peu soluble dans l'eau froide, mais beaucoup plus dans l'eau bouillante; elle est encore plus soluble dans l'alcool et l'éther.

La méconine absorbe une grande quantité de chlore; il se forme une matière jaune résineuse chlorée et de l'acide *méchloïque*, très-soluble dans l'eau bouillante, cristallisant en aiguilles prismatiques.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus dissolvent la méconine sans l'altérer; l'acide nitrique la dissout aussi à froid, en se colorant en jaune; si l'on fait bouillir il se forme de la *nitroméconine*, C^{20} H^{9} (NO^{4}) O^{8}, qu'on nomme aussi acide *hyponitroméconique*; elle cristallise en prismes fins à base carrée, jaunâtres, fusibles à + 150°; à + 190° elle se décompose et se volatilise en partie: la nitroméconine est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les solutions alcalines la dissolvent en se colorant en rouge; elle précipite les sels de fer en jaune rougeâtre, ceux de cuivre en vert clair.

La méconine n'est qu'en très-petite quantité dans l'opium. Selon M. Couerbe celui de Smyrne en contient plus que les autres, et ce plus n'est que 8 dix-millièmes du poids de l'opium; pour l'obtenir, après avoir précipité la morphine et la narcotine de l'extrait d'opium par l'ammoniaque, puis filtré, on concentre la liqueur jusqu'à consistance de mélasse; on la place dans un endroit frais; au bout de quinze jours on y trouve un dépôt de méconine cristallisée; on fait écouler l'eau mère; on presse les cristaux entre plusieurs doubles de papier à filtre; ces cristaux sont un mélange de méconine et de méconates, etc. On les dessèche, on les dissout dans une petite quantité d'alcool bouillant; on filtre, et l'on concentre jusqu'à ce que la cristallisation s'opère: ces nouveaux cristaux sont traités par le charbon animal et l'eau bouillante pour les décolorer; on achève de les purifier en les dissolvant dans l'éther.

L'analyse calculée donne:

Carbone	61,85
Hydrogène. . . .	5,10
Oxygène	33.05
	100,00

Digitized by Google

Cette composition est la même que celle de l'opianyle, mais n'est pas certainement le même corps : il y a une différence de 20° dans leurs points de fusion; ensuite la méconine se solidifie à + 75°, et l'opianyle à + 104°,5, ce qui fait une différence d'environ 30 degrés ; les alcalis dissolvent la méconine, et ne dissolvent qu'à peine l'opianyle : quand on dissout ces deux corps dans l'acide sulfurique et quand l'on chauffe, la liqueur devient rouge avec l'opianyle et verte avec la méconine.

NARCÉINE, $C^{46} H^{29} N O^{18}$.

La narcéine a été découverte par Pelletier ; elle cristallise en aiguilles fines, blanches, soyeuses ; elle fond à 92°, et se prend par le refroidissement en une masse translucide, cristalline, blanche; à + 110° elle se colore en jaune; par une chaleur un peu plus élevée elle se décompose. La narcéine est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ses dissolutions dévient faiblement à gauche la lumière polarisée.

Le chlore et le brome réagissent sur la narcéine; l'iode forme avec elle un composé bleu foncé, qui se décompose par l'eau bouillante et surtout par les alcalis.

Les acides se combinent avec la narcéine et produisent des sels; mais si on les emploie chauds et concentrés, ils la décomposent; l'acide sulfurique se colore en rouge foncé, et si l'on chauffe la liqueur devient verte.

L'acide nitrique bouillant colore la narcéine en jaune, et si l'on ajoute de la potasse on sent une odeur qui indique un alcali volatil. L'acide nitrique fumant la décompose vivement, en produisant de l'acide oxalique. L'acide chlorhydrique étendu du tiers de son poids d'eau la colore immédiatement en bleu, selon Pelletier; M. Anderson n'a pu obtenir qu'une fois ce résultat, sur de la narcéine impure.

Les alcalis dissolvent la narcéine. Si l'on ajoute beaucoup de potasse, elle se précipite sous la forme d'une huile, qui ne se solidifie qu'à la longue.

Pour obtenir la narcéine, on prend les eaux mères incristallisables d'où l'on a retiré la morphine, on y ajoute de l'ammoniaque, qui précipite la narcotine, la thébaïne et une résine; on filtre, on ajoute

Digitized by Google

de l'acétate de plomb, on filtre de nouveau pour séparer le précipité plombique, puis on enlève l'excès de plomb par l'acide sulfurique, on filtre encore pour se débarrasser du sulfate de plomb, on neutralise par l'ammoniaque, et l'on évapore à une douce chaleur jusqu'à pellicule; au bout de quelques jours, la narcéine se dépose en petits cristaux par le refroidissement; on recueille ce dépôt sur une toile fine, on lave à l'eau froide, puis on dissout dans une grande quantité d'eau bouillante : la narcéine cristallise par le refroidissement; comme elle est ordinairement mêlée avec un peu de sulfate de chaux, on la dissout dans l'alcool, on fait bouillir avec un peu de charbon animal pour décolorer, on filtre, et l'on achève la purification en faisant cristalliser de nouveau dans l'eau. Sa composition calculée est :

Carbone	59,63
Hydrogène. . .	6,28
Azote	3,02
Oxygène	31,80
	100,73

Les sels de narcéine sont très-solubles dans l'eau bouillante et cristallisables; le chlorhydrate est plus soluble dans l'eau que les autres sels; sa formule est $C^{46} H^{29} N O^{18}$, HCl; il cristallise en prismes courts ou en aiguilles groupées. Il forme avec le bichlorure de platine un chloroplatinate en poudre cristalline jaune, mais qui peut cependant cristalliser en petits prismes; sa composition est $C^{46} H^{29}$, $N O^{18}$, HCl, $Pt Cl^2$. Le nitrate est peu soluble à froid; il cristallise en aiguilles groupées. Le sulfate, très soluble dans l'eau bouillante, l'est beaucoup moins dans l'eau froide.

NARCÉTINE.

Cette base, obtenue par M. Marchand, est une matière amorphe, brune, très-amère, très-soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré la dissout, en prenant une belle couleur rouge; l'acide nitrique la dissout aussi, en se colorant en jaune.

La narcétine se produit quand on fait bouillir une dissolution de sulfate de narcotine avec du bioxyde de plomb, en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique. Quand la réaction est terminée, on

Digitized by Google

filtre pour séparer le sulfate de plomb, qui s'est formé, et l'on évapore la liqueur.

NARCOGÉNINE, $C^2 H^{19} NO^{10}$.

Si l'on fait bouillir la narcotine avec un peu de bichlorure de platine, on obtient un nouveau composé à l'état de combinaison ; quand on veut l'isoler, il se dédouble en narcotine et cotartine selon M. Blyth.

ALCALIS DES STRYCHNOS.

La noix vomique (*strychnos nux vomica*), la fausse angusture, le bois de couleuvre (*strychnos colubrina*), la fève Saint-Ignace (*strychnos Ignatii*) l'eupas-tieuté (*strychnos tieute*), etc., contiennent trois alcalis, la *strychnine* et la *brucine*, qui ont été découvertes par Pelletier et Caventou, et l'*igasurine*, qui a été découverte par M. Desvoix, dans la noix vomique : ils y sont combinés, au moins en partie, avec un acide particulier, qu'on nomme acide *igasurique*.

STRYCHNINE, $C^{42} H^{22} N^2 O^4$.

La strichine est incolore, inodore ; sa saveur est d'une amertume telle que $\frac{1}{600000}$ dans un liquide suffit pour lui donner un goût caractéristique ; elle cristallise en octaèdres ou en prismes terminés par un pointement à quatre faces ; elle est fixe et infusible ; à + 300° elle commence à se décomposer en se charbonnant ; l'eau froide n'en dissout que $\frac{1}{7000}$, l'eau bouillante $\frac{1}{2500}$; elle est un peu soluble dans l'alcool et l'éther ; ses dissolutions dévient la lumière polarisée à gauche.

Le chlore en passant dans une dissolution de strychnine forme de la *strychnine trichlorée*, dont la formule est $C^{40} H^{19} Cl^3 N^2 O^4$, qui se dépose en flocons blancs au milieu de la dissolution. Quand le chlore passe à travers une dissolution de chlorhydrate de strychnine, si l'on ajoute de l'ammoniaque à la liquenr filtrée, il se dépose de la *strychnine chlorée* ou *chlorostrychnine*, $C^{22} H^{21} Cl N^2 O^4$.

Le brome donne avec la dissolution de chlorhydrate de strychnine la *strychnine bromée* ou *bromostrychnine*, qui se précipite en blanc par l'addition d'ammoniaque.

L'iode trituré avec la strychnine produit la *strychnine iodée* ou *io-*

Digitized by Google

dostrychnine 4 (C^{42} H^{22} N^{2} O^{4}) 6 I, en même temps que de l'iodhydrate de strychnine; l'iodostrychnine cristallise en paillettes jaunes nacrées par le refroidissement de sa dissolution dans l'alcool bouillant.

L'acide nitrique ne colore par la strychnine pure en rouge quand il est monohydraté, il la colore seulement en jaune ; si l'on chauffe un peu il se forme un produit jaune brunâtre, qui versé dans l'eau prend l'aspect caillebotté jaune du chromate de plomb : cette matière séchée se décompose avec explosion quand on la chauffe.

L'acide sulfurique avec le bioxyde de plomb donne avec la strychnine des résultats qui varient selon que l'acide est étendu ou concentré et si l'on agit à froid ou à chaud. Triturée avec cet oxyde et l'acide sulfurique concentré, elle se colore en bleu, puis en violet, ensuite en rouge, et enfin en jaune serin. On peut substituer au bioxyde de plomb du peroxyde de manganèse, du bichromate de potasse, du ferrocyanure rouge de potassium ou tout autre agent d'oxydation. Si l'on agit avec de l'acide sulfurique étendu et si l'on fait bouillir, on obtient un corps peu soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, mais soluble dans l'éther.

M. Rousseau a transformé la strychnine en *acide strychnique* en mêlant 3 parties de strychnine avec 1 de chlorate de potasse en poudre et un peu d'eau, de manière à en faire une pâte et en y ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis en chauffant; la réaction est très-vive, la masse devient rouge ; on la traite par 8 ou 10 fois son poids d'eau, on fait bouillir, on filtre et l'on évapore à pellicule : par le refroidissement l'acide cristallise ; on lave les cristaux, qui sont colorés, avec de l'alcool froid, puis on les dissout dans l'eau bouillante pour faire cristalliser. L'acide strychnique n'est pas volatil, il forme des sels cristallisables.

L'hydrate de potasse chauffé légèrement avec la strychnine la change en une matière rouge, dont la dissolution traitée par un acide répand une odeur putride, et il se dépose des flocons jaunes, solubles dans l'alcool bouillant, qui sont probablement un acide particulier : l'hydrate de potasse fondu en dégage un peu de quinoléine.

La strychnine est précipitée par les différents tannins, qui forment avec elle des combinaisons insolubles; c'est par cette raison que l'on ordonne les infusions de thé ou de noix de galle comme antidotes de la strychnine, qui est un des poisons les plus puissants que l'on connaisse ; elle est également vénéneuse quand elle est introduite dans l'estomac ou dans le sang : elle cause un tétanos, qui se termine rapidement par la mort.

Digitized by Google

La strychnine est cependant employée en médecine, à très-faible dose, dans certains cas de paralysie ou d'atrophie. On s'en sert aux Indes pour empoisonner des apâts dans le but de détruire les bêtes féroces. On s'en est servi aussi à très-faible dose pour donner de l'amertume à la bière.

C'est de la noix vomique principalement qu'on retire la strychnine : on la réduit en poudre fine, et l'on traite par l'eau ou mieux par l'alcool, auquel on peut ajouter de l'acide sulfurique ; le traitement par l'alcool seul est le plus employé. Nous citerons seulement le procédé de M. Wittstock : On fait bouillir la noix vomique en poudre grossière avec de l'alcool à 94°, on décante, on sèche la poudre qui reste, pour la réduire en poudre très-fine, et on l'épuise par l'alcool bouillant ; on réunit les liqueurs, et on les distille réunies pour recueillir les trois quarts de l'alcool employé. On ajoute de l'acétate de plomb à la dissolution ; il se forme un précipité, contenant la matière colorante, une matière grasse et une combinaison de l'oxyde de plomb avec les acides organiques : on filtre, on lave et on évapore sa dissolution jusqu'à ce qu'elle soit réduite à la moitié du poids de la noix vomique sur laquelle on a opéré : les alcalis sont alors combinés avec l'acide acétique, on ajoute de la magnésie à la dissolution ; on laisse reposer pendant quelques jours : la brucine est alors entièrement déposée après la strychnine. Le dépôt recueilli sur un linge, pressé et desséché est repris par l'alcool à 83°, et l'on distille les deux tiers de l'alcool : le résidu laisse déposer d'abord la strychnique ; on décante l'eau mère, qui retient la brucine. La strychnine déposée contient cependant un peu de brucine ; on dissout dans l'acide nitrique étendu d'eau, et l'on évapore afin de faire cristalliser : le nitrate de strychnine se sépare le premier en prismes aciculaires ; on décante, et le nitrate de brucine se sépare ensuite, en cristaux plus volumineux. L'eau mère retient encore des alcalis, que l'on précipite par la magnésie, et l'on traite le nouveau dépôt de la même manière. On peut par ce moyen retirer 2 grammes de nitrate de strychnine et 2 grammes de nitrate de brucine de 1 kilogramme de noix vomique ; la composition de la strychnine calculée est :

Carbone	75,44
Hydrogène	6,58
Azote.	8,38
Oxygène	9,60
	100,00

Digitized by Google

SELS DE STRYCHNINE.

Les sels de strychnine sont généralement cristallisables ; ils ont une saveur très-amère, et sont plus vénéneux que la strychnine, à cause de leur solubilité. Le chlore trouble leurs dissolutions ; le sulfocyanure de potassium produit un précipité cristallin dans leurs dissolutions concentrées ; l'infusion de noix de galle y forme un précipité. Ces sels s'obtiennent directement.

Le chlorhydrate, $C^{42} H^{22} N^2 O^6$, HCl + 4 HO, cristallise en prismes aciculaires groupés ; il est neutre et très-soluble dans l'eau : le bichlorure de platine ajouté à sa dissolution produit un précipité jaune clair, presque insoluble dans l'eau, et peu soluble dans l'alcool bouillant : sa formule est $C^{42} H^{22} N^2 O^4$, HCl, Pt Cl^2.

Il forme avec le sublimé corrosif plusieurs combinaisons ; il se combine aussi avec le chlorure d'or.

Le sulfate neutre de strychnine a pour formule 2 ($C^{42} H^{22} N^2 O^4$), 2 (SO^3 HO), + 14 HO ; il cristallise en prismes rectangulaires, très-solubles dans l'eau, plus à chaud qu'à froid ; quand on le chauffe, il fond dans son eau de cristallisation.

Le sulfate acide a pour formule $C^{42} H^{22} N^2 O^4$, 2 (SO^3 HO) ; il cristallise en aiguilles minces : on l'obtient en ajoutant de l'acide sulfurique au sulfate neutre.

Le nitrate cristallise en aiguilles ou en prismes déliés groupés ; il est très-soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid ; il est moins soluble dans l'alcool ; sa formule est $C^{42} H^{21} N^2 O^4$, NO^5 HO. La strychnine en dissolution dans l'alcool mêlée avec une dissolution alcoolique de nitrate d'argent donne un précipité cristallin, blanc, qui contient $C^{42} H^{22} M^2 O^4$, AgO, NO^5.

Le cyanhydrate de strychnine forme trois combinaisons cristallisables avec les ferro et ferricianure de fer.

BRUCINE, $C^{46} H^{26} N^2 O^8$.

La brucine a été découverte par Pelletier et Caventou ; elle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques : dans les dissolutions aqueuses saturées à l'ébullition, elle cristallise en groupes de lames nacrées, blanches, ressemblant à l'acide borique ; ces cristaux contiennent 8 équivalents, ou 15 pour 100 d'eau de cristallisation, dans laquelle ils fondent quand on les chauffe à une température un peu

Digitized by Google

supérieure à + 100° : par le refroidissement la brucine se prend en une masse qui ressemble à de la cire.

La brucine est très-peu soluble dans l'eau, qui à l'ébullition en prend $\frac{1}{500}$ de son poids, et à froid n'en prend que $\frac{1}{800}$; elle est très-soluble dans l'alcool et dans les essences, mais insoluble dans l'éther et dans les huiles. Sa dissolution alcoolique dévie à gauche la lumière polarisée.

La brucine est vénéneuse; elle agit sur l'économie animale de la même manière que la strychnine, mais avec beaucoup moins de force.

Le chlore colore peu à-peu la brucine en jaune, puis en rouge; cette nuance s'affaiblit ensuite, et il se forme un dépôt floconneux jaunâtre. Le brome en dissolution dans l'alcool colore la brucine en violet; l'iode forme avec cette base deux combinaisons, l'une jaune orangé, l'autre brune.

L'acide nitrique concentré colore immédiatement la brucine en rouge foncé : c'est le caractère distinctif de cette base; il se produit une réaction qui donne naissance à un composé particulier, jaune orangé, cristallin, peu soluble dans l'eau, moins soluble encore dans l'alcool et insoluble dans l'éther : on nomme ce composé *cacothéline*; sa formule est $C^{40}\ H^{22}\ (NO^4)^2\ N^2\ O^{40}$; la chaleur le décompose brusquement : il se forme en même temps de l'acide oxalique, de l'éther méthylhyponitrique, de l'eau, et il se dégage du bioxyde de nitrogène.

L'acide sulfurique colore la brucine en rose, qui passe au jaune et enfin au vert jaunâtre.

On extrait la brucine de tous les strychnos que nous avons cités, mais plus particulièrement de l'écorce de la fausse angusture, qui en contient plus que les strychnos, et dans laquelle on ne trouve que peu ou point de strychnine.

On réduit cette écorce en poudre fine; on la traite par l'éther, afin d'enlever la matière grasse qu'elle contient; on la traite ensuite par l'alcool à 90° bouillant; on distille l'alcool au bain-marie, et l'on traite le résidu par l'eau bouillante, qui dissout la brucine, et une matière colorante dont on se débarrasse en y versant une dissolution de sous-acétate de plomb, qui la précipite; on fait passer un courant de gaz sulfhydrique dans la liqueur filtrée pour précipiter l'excès de plomb; on filtre la liqueur, à laquelle on ajoute de la magnésie en excès; on filtre de nouveau, et l'on concentre : la brucine se dépose sous la forme d'une masse grenue colorée; on décante l'eau

Digitized by Google

mère pour traiter la brucine brute par l'acide oxalique, qui produit un sel cristallisable presque insoluble dans l'alcool absolu, dont on se sert pour le purifier en le refroidissant à zéro : il enlève alors toutes les matières étrangères ; l'oxalate dissous dans l'eau est ensuite décomposé par la chaux ; on traite le précipité par l'alcool bouillant, et l'on filtre pour faire cristalliser.

On peut obtenir la brucine plus économiquement, selon Thenard, en traitant directement la poudre d'écorce de fausse angusture par l'eau bouillante : on filtre ; on ajoute l'acide oxalique ; on concentre pour faire cristalliser l'oxalate, que l'on purifie ensuite par l'alcool absolu à zéro.

On retrouve la brucine dans les eaux mères d'où l'on a séparé la strychnine et dans les eaux de lavage, que l'on concentre à consistance de sirop ; on y ajoute de l'acide sulfurique en petit excès ; au bout de quelques jours, on trouve le sulfate de brucine cristallisé ; on comprime les cristaux entre plusieurs doubles de papier à filtre, après les avoir laissés égoutter, on les fait bouillir dans l'eau avec du charbon animal, on filtre et l'on précipite la brucine par l'ammoniaque. Sa composition calculée est de :

Carbone.	70,05
Hydrogène.	6,60
Azote.	7,05
Oxygène.	16,30
	100,00

SELS DE BRUCINE.

Les sels de brucine sont presque tous cristallisables ; l'acide nitrique les colore en rouge foncé ; ils sont précipités par les alcalis minéraux, par la morphine et la strychnine : leurs dissolutions étendues ne sont pas précipitées par les carbonates alcalins quand on y ajoute préalablement un excès d'acide tartrique : ils s'obtiennent directement au moyen des acides étendus d'eau.

Le chlorhydrate, $C^{46} H^{26} N^{2} O^{8}$, HCl, est assez soluble dans l'eau ; il cristallise en houppes ; il forme avec le bichlorure de platine un précipité jaune, dont la formule est $C^{46} H^{26} N^{2} O^{8}$, HCl, $PtCl^{2}$. Il forme aussi une combinaison cristallisable en longues aiguilles avec le sublimé corrosif. Ce composé est insoluble dans l'eau et l'alcool concentré ; pour l'obtenir, on mêle des dissolutions alcooliques des deux sels ; le produit cristallin est ensuite dissous à une

Digitized by Google

douce chaleur dans l'alcool mêlé d'acide chlorhydrique concentré ; il cristallise par le refroidissement. Sa formule est $C^{46} H^{26} N^2 O^8$, HCl, 2HgCl.

On connaît le sulfate neutre, $2 (C^{46} H^{26} N^2 O^8, SO^3 HO) + 14$ HO, très-soluble dans l'eau et cristallisable en longues aiguilles; si l'on ajoute un excès d'acide sulfurique, on obtient un bisulfate.

Le nitrate, $C^{46} H^{26} N^2 O^8$, NO^5, HO + 4 HO, cristallise en prismes incolores ; il est moins soluble que le nitrate de strychnine.

IGASURINE.

L'igasurine cristallise facilement en prismes groupés, soyeux, incolores; sa saveur est très-amère ; elle est, comparativement à la strychnine et à la brucine, très-soluble dans l'eau, qui à l'ébullition en dissout $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{200}$ à froid. Elle est très-soluble dans l'alcool, les huiles, les essences, le chloroforme, et très-peu soluble dans l'éther. Ses dissolutions dévient à gauche la lumière polarisée ; les cristaux contiennent 10 pour 100 d'eau de cristallisation, qui est éliminée par la chaleur de + 120° environ ; à une température plus élevée, l'igasurine se décompose en dégageant de l'ammoniaque ; elle agit comme les deux alcalis précédents sur l'économie animale; moins vénéneuse que la strychnine, elle l'est plus que la brucine.

L'acide sulfurique la colore en rose, puis en jaune, enfin en vert jaunâtre ; l'acide nitrique la colore en rouge foncé.

On extrait l'igasurine des eaux mères qui ont déposé la strychnine et la brucine; on les concentre fortement au bain-marie, et on laisse reposer quelques jours dans un endroit frais : on trouve alors l'igasurine cristallisée sur les parois du vase; on décante l'eau mère; on dissout les cristaux dans de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, on fait bouillir avec un peu de charbon animal, on filtre, et l'on décompose par l'ammoniaque : l'igasuriue se dépose en poudre jaunâtre cristalline, qu'on purifie par la cristallisation dans l'alcool.

SELS D'IGASURINE.

Les acides étendus se combinent facilement avec l'igasurine, et forment des sels souvent solubles et cristallisables; les alcalis en précipitent l'igasurine, qui se dissout dans un excès de réactif,

Digitized by Google

surtout dans la potasse. Les bicarbonates alcalins la précipitent de leurs dissolutions auxquelles on a ajouté de l'acide tartrique ; ce caractère distingue l'igasurine de la brucine, avec laquelle on pourrait facilement la confondre, à cause de la similitude des colorations produites sur ces deux bases par les acides sulfurique et nitrique.

Le chlorhydrate est extrêmement soluble dans l'eau ; si l'on fait passer un courant de gaz chlore à travers sa dissolution très-étendue, elle se colore en rose, devient rouge, puis jaune, et il se fait un dépôt pulvérulent, qui se redissout en agitant. La liqueur prend ensuite une couleur verte. Le sulfate est un peu moins soluble que le chlorhydrate ; il cristallise en aiguilles soyeuses. Le nitrate d'igasurine doit être obtenu par double décomposition, au moyen de son sulfate et du nitrate de baryte ; il cristallise ; il est extrêmement soluble dans l'eau.

CURARINE.

La curarine se trouve dans une matière résineuse noire, soluble dans l'eau, que l'on nomme *curare*, dont les habitants de l'Amérique méridionale se servent pour empoisonner leurs flèches. Ce suc est extrait du *strychnos toxifera*.

La curarine ne cristallise pas quand on évapore sa dissolution au bain-marie ; il reste une masse jaunâtre, cornée, translucide sur les bords ; elle est très-amère ; elle est déliquescente ; elle est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, et insoluble dans l'éther ; ses dissolutions ramènent au bleu le papier de tournesol rougi. La curarine est un poison très-violent quand on l'introduit dans la circulation, mais elle peut être introduite impunément dans l'estomac. Le chlore, le brome et l'iode la détruisent : le brome et l'iode ont été employés avec succès pour faire disparaître les accidents résultant de son introduction dans le sang. Quoique provenant d'un strychnos, son action sur l'économie animale est d'une nature diamétralement opposée à celles de la strychnine et de la brucine : elle anéantit les propriétés du système nerveux ; aussi a-t-on essayé de l'employer pour guérir le tétanos. Quelques résultats ont pu faire espérer qu'on avait trouvé un remède infaillible contre cette cruelle maladie, presque toujours mortelle ; cependant, dans le plus grand nombre des cas l'action de la curarine a été nulle ; il faut espérer que ces résultats néanmoins ont été causés par une mauvaise application du remède.

On peut extraire la curarine par plusieurs procédés ; celui de

Digitized by Google

Pelletier et Petroz nous semble préférable. On traite le curare par l'éther, qui dissout une matière grasse et de la résine ; on dissout le résidu dans l'eau, et on y met du sous-acétate de plomb, qui précipite les corps étrangers; on filtre, on précipite l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, et l'on filtre de nouveau; on fait bouillir la liqueur avec du charbon animal pour décolorer; on ajoute à la liqueur filtrée un mélange d'acide sulfurique et d'alcool absolu, puis on fait évaporer jusqu'à ce que l'acide acétique et l'alcool soient entièrement expulsés; l'acide sulfurique est séparé au moyen de l'hydrate de baryte, et l'excès de baryte par un courant de gaz acide carbonique que l'on fait passer à travers la dissolution chaude; on filtre ensuite, on concentre par la chaleur, et l'on achève la dessiccation dans le vide sec.

La curarine forme des sels neutres extrêmement solubles et incristallisables.

Les nombreux alcalis végétaux dont nous allons donner l'histoire abrégée seront mis par ordre alphabétique ; les formules ne sont pas parfaitement certaines ponr ceux dont on a cru pouvoir les déduire seulement des analyses.

ACONITINE, $C^{60}\ H^{47}\ N\ O^{14}$.

L'aconitine a été découverte par Hess dans l'*aconitum napellus*. Elle se dépose en grains blancs pulvérulents de ses dissolutions; si on les évapore complétement, elle reste sous la forme d'une masse amorphe, transparente, d'un aspect vitreux; elle est inodore, elle a une saveur amère et âcre. C'est un des poisons les plus violents : elle cause le tétanos. Elle fond à + 80°, en une masse vitreuse; à + 150° elle commence à s'altérer en brunissant; en chauffant un peu plus fortement elle se décompose.

L'aconitine est peu soluble dans l'eau froide ; à l'ébullition l'eau en dissout $\frac{1}{50}$ de son poids; elle est peu soluble dans l'éther, et très-soluble dans l'alcool.

L'iode produit un précipité rouge orangé dans ses dissolutions ; l'acide nitrique la dissout sans la colorer ; l'acide sulfurique la colore en jaune, puis en rouge.

L'aconitine forme des sels solubles dans l'eau ; ils cristallisent difficilement; la potasse la précipite.

Digitized by Google

On obtient l'aconitine du suc de la plante fraîche ou de ses feuilles sèches en les traitant par l'alcool; on distille en partie l'alcool; il reste un extrait un peu liquide, auquel on ajoute de la chaux, qui se combine avec les acides de la plante; l'aconitine, devenue libre, reste en dissolution; on filtre; on ajoute de l'acide sulfurique, qui se combine avec l'aconitine et l'excès de chaux; le sulfate de chaux est séparé par filtration; on chasse l'alcool, qui tient en dissolution le sulfate d'aconitine, qu'on décompose par le carbonate de potasse; on recueille le précipité sur un filtre; on l'exprime entre plusieurs doubles de papier à filtre, on le dissout dans l'alcool pour le faire bouillir avec un peu de charbon animal; on filtre et concentre : on purifie cet alcali en le transformant de nouveau en sulfate et en continuant comme la première fois. Sa composition est :

Carbone.	67,54
Hydrogène.	8,81
Azote.	2,62
Oxygène.	21,01
	99,98

ATROPINE ou DATURINE, $C^{34} H^{23} N O^{6}$.

L'atropine a été découverte par Geiger et Hess et par Mein, dans l'*atropa belladona* et dans le *datura stramonium :* elle cristallise en aiguilles soyeuses, incolores, groupées; elle est amère; elle produit dans la bouche une sensation de sécheresse, la pupille se dilate, elle cause des vertiges et la mort; l'atropine fond à + 140°; à + 150° elle se décompose en se volatilisant en partie.

L'atropine est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther; elle est très-soluble dans le chloroforme : ses dissolutions ont une forte réaction alcaline; quand on les évapore au contact de l'air, elles s'altèrent et prennent une odeur nauséabonde.

Le chlore colore sa dissolution en jaune, la teinture d'iode en brun; l'acide nitrique l'attaque à chaud, en dégageant des vapeurs nitreuses : les acides étendus la dissolvent aisément, et forment avec elle des sels qui cristallisent difficilement; leur saveur est amère et âcre; ils sont inodores, vénéneux; ils s'altèrent un peu à la température de l'ébullition; à la température ordinaire, ils sont

Digitized by Google

inaltérables à l'air. Les alcalis minéraux ne précipitent pas l'atropine si les dissolutions ne sont pas très-concentrées, et elle se dissout dans un excès du réactif. Le tannin ne la précipite qu'en y ajoutant de l'acide chlorhydrique.

Le nitrate ne cristallise pas ; il est déliquescent ; le chlorhydrate cristallise en aiguilles, le sulfate en aiguilles nacrées.

Le procédé de M. Rabourdin pour l'extraction de cet alcali paraît le meilleur. On pile la belladone au moment où elle commence à fleurir ; on exprime le suc à la presse ; on chauffe à + 90, pour coaguler l'albumine, on filtre, et on laisse refroidir. On ajoute alors de la potasse caustique, puis du chloroforme ; on agite pendant quelque temps, puis on laisse reposer, afin de laisser déposer le chloroforme, qui est devenu verdâtre ; on le lave à plusieurs eaux, et l'on distille jusqu'à ce que le choroforme soit entièrement chassé ; on traite le résidu que contient la cornue par l'acide sulfurique étendu d'eau, qui dissout l'atropine et laisse une matière résineuse verte ; on précipite la liqueur filtrée par le carbonate de potasse, puis on dissout le précipité dans l'alcool pour faire cristalliser. La composition calculée de l'atropine est :

Carbone.	70,58
Hydrogène. . .	7,95
Azote.	4,84
Oxygène	16,60
	99,97

COLCHICINE.

La colchicine se trouve dans le *colchicum autumnale*, principalement dans les graines, les fleurs et les racines ; on l'a confondue avec la vératrine. Elle cristallise en prismes incolores ; elle est amère et vénéneuse : une très-faible dose produit des vomissements et des purgations ; on la fait cependant entrer dans des médicaments destinés au traitement de la goutte. La colchicine fond à une douce chaleur ; elle est inaltérable à l'air ; elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses dissolutions ont une faible réaction alcaline. L'acide nitrique la colore en violet foncé, puis en vert, et enfin en jaune ; l'acide sulfurique la colore en brun jaunâtre, ce qui sert à la faire distinguer de la vératrine ; elle neutralise les acides étendus et forme des sels cristallisables, amers, âcres, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et l'alcool ; leurs dissolutions concentrées sont préci-

Digitized by Google

pitées par les alcalis ; l'infusion de noix de galle les précipite aussi.

On extrait la colchicine des graines de colchique en les réduisant en poudre pour les traiter à chaud par un mélange d'alcool et d'une petite quantité d'acide sulfurique ; on filtre et traite par la chaux, puis la liqueur filtrée de nouveau est neutralisée par l'acide sulfurique ; on filtre encore, afin de séparer le sulfate de chaux, pour distiller l'alcool au bain-marie ; on concentre le liquide aqueux resté dans la cornue, et on y ajoute un léger excès de carbonate de potasse ou de soude, qui produisent un précipité, que l'on dissout dans l'alcool après l'avoir desséché ; on fait bouillir avec un peu de charbon animal, et l'on concentre au bain-marie pour faire cristalliser.

AGROSTEMMINE.

On trouve cette substance dans la nielle des blés (*agrostemma githago*) ; elle cristallise en paillettes jaunâtres, fusibles, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool ; ses dissolutions sont un peu alcalines ; l'acide sulfurique la colore en rouge, puis en noir ; la potasse en dissolution bouillante en dégage de l'ammoniaque. L'agrostemmine forme des sels cristallins. Pour l'extraire on pile les graines, et on les épuise par l'alcool faible mêlé avec un peu d'acide acétique ; on filtre et l'on concentre, puis on ajoute de la magnésie ; on dessèche le précipité qu'elle produit, et on le dissout dans l'alcool.

BÉBÉERINE ou BÉBIRINE, $C^{28}\ H^{21}\ N\ O^{6}$.

La bébéerine a été trouvée par le docteur Rodie, dans l'écorce d'un arbre de la Guyane anglaise qu'on nomme *bébéeru* ; on s'en sert à la Guyane pour le traitement des fièvres. C'est une poudre amorphe, incolore, inodore, amère, qui est fusible à + 198° en une masse vitreuse, n'est pas volatile, et se décompose à une température un peu plus élevée. La bébéerine est presque insoluble dans l'eau ; mais elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther : ses dissolutions ramènent au bleu le papier de tournesol rougi : elle est soluble dans les acides chlorhydrique et acétique, qui forment avec elle des sels incristallisables ; l'acide nitrique étendu la précipite de ses dissolutions ; l'acide nitrique concentré la transforme à chaud en une matière jaune pulvérulente. Chauffée avec l'hydrate de potasse, elle ne donne

Digitized by Google

pas de quinoléine. Pour l'obtenir on réduit l'écorce en poudre, et on l'épuise par de l'eau dans laquelle on a mêlé un peu d'acide sulfurique; on concentre, on filtre, et l'on précipite par l'ammoniaque; le précipité contient la bébéerine, du tannin et un autre alcali, qu'on nomme *sépirine*, qui est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool étendu, insoluble dans l'éther. Le résidu est sous la forme d'une matière amorphe, résineuse, transparente, brun rouge. On ajoute de l'hydrate de chaux au mélange de ces trois substances; on dessèche au bain-marie, puis on traite par l'alcool, qui ne dissout que les deux alcalis; on évapore et on traite par l'éther, qui lui ne dissout que la bébéerine. L'épine vinette contient en outre un autre alcali, qu'on nomme *oxyacanthine*. La composition moyenne de la berbérine est :

Carbone.	44,08
Hydrogène	4,25
Azote.	2,70
Oxygène	19,08
	70,11

BERBÉRINE, C^{42} H^{19} NO^{10}.

La berbérine est la partie colorante de l'épine vinette, *berberis vulgaris*; la racine de colombo, *cocculus palmatus*, en contient une grande quantité. La berbérine cristallise en aiguilles soyeuses ou en petits prismes groupés, d'un jaune clair, contenant 11 équivalents d'eau, dont 10 seulement sont éliminés quand on les chauffe à + 100°. A + 200° elle se décompose, en donnant des vapeurs jaunes, qui se condensent sans cristallisation; ce produit est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool; la cornue contient un charbon volumineux.

La berbérine, très-peu soluble dans l'eau froide, est très-soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool; elle est insoluble dans l'éther. Chauffée avec une dissolution de potasse, elle fond et se change en une matière résineuse, soluble dans l'alcool. L'ammoniaque dissout la berbérine en se colorant en brun.

Les acides se combinent avec cette basse, et forment généralement des sels insolubles ou peu solubles, excepté le chlorhydrate, qui cristallise en aiguilles jaunes; quand on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque à la dissolution de ce sel, on obtient un précipité brun rouge, d'une odeur fétide : le chlorhydrate de berbérine forme

Digitized by Google

avec le bichlorure de platine un précipité jaune presque insoluble.

On obtient la berbérine en traitant les racines d'épine vinette par l'eau bouillante : on filtre; on concentre à consistance d'extrait, et l'on traite par l'alcool; on filtre, puis on distille les quatre cinquièmes de l'alcool au bain-marie, et on laisse reposer la liqueur restante dans un endroit frais, pour laisser cristalliser ; on purifie par une nouvelle cristallisation.

CAFÉINE, $C^{16} H^{10} N^4 O^4$, 2 HO.

La *caféine*, ou *théine*, se trouve dans le café et dans le thé; ces deux substances, regardées comme différentes dans le principe, ont été reconnues comme parfaitement identiques. La caféine cristallise en aiguilles incolores, qui contiennent 2 équivalents d'eau de cristallisation, qu'elles perdent quand on les chauffe à +150°; elle a une saveur un peu amère; elle est soluble même à froid dans l'eau et l'alcool, mais beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante et peu soluble dans l'éther: les cristaux qui se forment dans l'alcool et l'éther sont anhydres. La caféine fond à +178° : si l'on opère sur une petite quantité, elle se sublime sans décomposition; mais si la quantité est un peu considérable, elle se décompose en partie.

Le chlore réagit sur la caféine, et produit plusieurs composés, qui sont : 1° la chlorocaféine, $C^{16} H^9 Cl N^4 O^4$, cristallisable; 2° l'*acide amalique* ou *diméthyl-alloxanthine*, $C^{24} H^{12} N^4 O^{14}$, 2 HO, presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool absolu, à chaud comme à froid, soluble dans l'eau bouillante, dans laquelle par le refroidissement la caféine se dépose en petits cristaux incolores, transparents : cet acide rougit légèrement le tournesol; il fond quand on le chauffe, devient jaune, puis brun, et se volatilise presque sans résidu, en dégageant de l'ammoniaque et en produisant une huile et des cristaux; la diméthylalloxanthine forme des combinaisons violettes avec les alcalis et la baryte : les vapeurs ammoniacales la colorent en rouge, puis en violet; 3° l'acide *diméthyl-parabanique*, qu'on nomme aussi *nitrothéine* et *cholestrophane*, qui se produit quand on prolonge l'action du chlore : ce composé, dont la formule est $C^{10} H^6 N^2 O^6$, cristallise en paillettes quand on le dissout dans l'alcool; il se sublime à + 100° : si on le fait bouillir avec de la potasse, il se forme de l'oxalate et du carbonate de potasse, et il distille de l'ammoniaque.

Digitized by Google

L'acide nitrique concentré décompose la caféine : la liqueur devient jaune, il se dégage des vapeurs nitreuses ; si l'on y ajoute une goutte d'ammoniaque, la liqueur devient pourpre. En continuant à chauffer pour prolonger l'action de l'acide nitrique, il se produit de la cholestrophane ; la couleur disparaît ; la dissolution contient un sel de méthylamine.

L'acide sulfurique concentré décompose la caféine à chaud.

En faisant bouillir la caféine avec une dissolution concentrée de potasse caustique, il se dégage de la méthylamine.

La caféine forme quelquefois des sels quand on la traite par les acides dilués, et ces sels peuvent cristalliser ; l'eau en décompose quelques-uns : elle a une grande tendance à former des sels doubles. Le chlorhydrate ne peut être obtenu qu'en employant l'acide chlorhydrique le plus concentré ; il cristallise : quand on y ajoute de l'eau, la caféine se dépose.

Dans le café la caféine est unie à un acide particulier, que M. Payen nomme *chloroginique*. On trouve aussi la caféine dans le thé et dans le *guarana*, pâte que l'on fait au Brésil avec les graines de *paulinia sorbilis*.

Le café contient de 2 à 3 grammes de caféine par kilogramme ; les thés en contiennent de 2 à 4 grammes pour 100 grammes, selon M. Peligot.

Cette substance étant volatile, on peut l'obtenir par sublimation, comme l'acide benzoïque ; mais on emploie ordinairement la voie humide. On réduit les grains de café en poudre ; on les traite ainsi que le thé par l'eau bouillante, on filtre et on ajoute du sous-acétate de plomb en léger excès, et un peu d'ammoniaque pour précipiter le tannin, puis on filtre ; on lave le dépôt à l'eau bouillante ; on traite la liqueur filtrée par l'acide sulfhydrique, pour précipiter l'excès de plomb ; et l'on concentre après avoir séparé le sulfure de plomb : il faut opérer à une douce chaleur ; par le refroidissement la caféine cristallise.

Il est probable que pendant la torréfaction du café une proportion notable de caféine se volatilise ; aussi n'est-ce pas à elle probablement qu'il doit ses propriétés excitantes. M. Payen a examiné les matières que l'on pouvait extraire du café torréfié, et il a trouvé une sorte d'huile odorante, à laquelle le café doit son parfum si recherché et qu'on peut extraire en réduisant en poudre le café torréfié et le distillant avec de l'eau ; on agite le liquide distillé avec de l'éther, qui dissout une huile brune plus pesante que l'eau, un peu soluble dans

Digitized by Google

l'eau bouillante, et que MM. Fremy et Boutron nomment *caféone :* une quantité presque impondérable de cette huile peut aromatiser fortement 1 litre d'eau.

On a reconnu dans le café des malates et un acide particulier, qu'on nomme *caféique.* M. Payen a extrait du café vert, au moyen de l'éther, 10 pour 100 de son poids d'huile.

THÉOBROMINE, $C^{14} H^{8} N^{4} O^{4}$.

La grande ressemblance que présente cet alcali dans ses propriétés avec la caféine nous l'a fait mettre immédiatement après ; la théobromine est cristalline, rougeâtre, un peu amère ; elle est inaltérable à l'air ; à + 250° elle brunit ; en chauffant un peu plus, elle donne un sublimé cristallin : il reste une petite quantité de charbon. MM. Rochleder et Hlasiwetz en la soumettant à la pile ont obtenu un composé de la formule $C^{12} H^{8} N^{2} O^{16}$.

Le chlore agit sur la théobromine de la même manière que sur la caféine. La théobromine est presque insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool. On l'extrait du cacao en l'épuisant par l'eau bouillante ; on passe sur une toile ; on traite la liqueur par l'acétate de plomb, pour précipiter les matières étrangères ; on sépare l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique, on filtre et l'on évapore à siccité. Le résidu est traité par l'alcool bouillant. La théobromine cristallise par le refroidissement ; on la purifie par plusieurs cristallisations.

La théobromine forme des sels, dont quelques-uns sont décomposés par l'eau ; le chlorhydrate cristallise : à + 100° l'acide s'en sépare ; le nitrate cristallise aussi.

CHÉLIDONINE, $C^{40} H^{10} N^{3} O^{6}$.

La chélidonine se trouve dans toutes les parties de la grande chélidoine ; elle cristallise en lames incolores, contenant 2 équivalents d'eau de cristallisation, qu'elles perdent à + 100° : ces cristaux sont fusibles à + 130°, en une huile incolore ; à une température plus élevée, la chélidonine se décompose ; elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther ; selon M. Probst, elle est amère ainsi que ses sels : elle n'est pas vénéneuse.

Digitized by Google

La chélidonine se dissout dans les acides, et forme des sels qui rougissent le papier de tournesol. C'est une base peu énergique; ses combinaisons avec les acides faibles se décomposent quand on les évapore; l'ammoniaque produit un précipité blanc caillebotté dans leurs dissolutions; peu à peu ce précipité prend la forme de grains cristallins. L'infusion de noix de galle précipite ces sels, qui sont en général solubles, cristallisables.

On obtient la chélidonine en traitant les racines de grande chélidoine par de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique; on filtre, on concentre et l'on précipite par l'ammoniaque : ce précipité, après avoir été lavé, est dissous dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique; on filtre et distille l'alcool au bain-marie; la liqueur aqueuse est précipitée de nouveau par l'ammoniaque.

Ce précipité est un mélange de chélidonine et d'une autre base, nommée *chélérythrine*, qu'on sépare au moyen de l'éther, dans lequel elle est très-soluble; le résidu est alors repris par l'acide sulfurique très-étendu, et l'on y ajoute ensuite deux fois son volume d'acide chlorhydrique; au bout d'un certain temps, le chlorhydrate, peu soluble, se dépose en cristaux grenus qu'on lave à froid, puis on le met en digestion dans de l'ammoniaque aqueuse. La chélidonine, devenue libre, est lavée à l'eau, puis dissoute dans l'alcool à 90° c. On concentre pour faire cristalliser. Sa composition calculée est :

Carbone.	68,76
Hydrogène.	5,44
Azote.	12,09
Oxygène.	13,71
	100,00

La chélérythrine que nous avons nommée est probablement la même substance que la *sanguinarine*.

CORYDALINE.

La corydaline a été découverte par Wackenroder dans les racines des *corydalis bulbosa* et *fabacea* et dans celle de l'*aristolochia serpentaria*. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux, d'un éclat vitreux, un peu jaunâtres; elle est insipide et inodore, très-peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses cristaux exposés à la lumière solaire se foncent en couleur et deviennent d'un jaune verdâtre. Quand on la chauffe, elle fond avant

Digitized by Google

100° en une masse à cassure cristalline, translucide sur les bords; si l'on chauffe plus fortement, elle se décompose en dégageant de l'eau et de l'ammoniaque. L'acide nitrique, même en très-faible quantité, décompose la corydaline à chaud en produisant une coloration rouge de sang.

La corydaline forme avec les acides des sels d'une saveur très-amère; l'ammoniaque la précipite de leurs dissolutions. Ces sels cristallisent.

Pour extraire la corydaline de la racine d'aristoloche, on divise cet racine. on la fait digérer dans 8 fois son poids d'eau contenant 1 pour 100 d'acide chlorhydrique; on passe sur une toile; on chauffe avec du charbon animal pour décolorer; on filtre, et l'on précipite par le carbonate de soude; on lave le précipité à l'eau froide, on le dessèche, puis on le dissout dans l'alcool à 90° c. bouillant : par le refroidissement la corydaline cristallise.

DELPHINE.

La delphine a été découverte par Lassaigne et Feneulle, dans les graines de staphisaigre (*delphinium staphisagria*) : elle est jaunâtre, d'apparence résineuse, friable, incristallisable; sa poudre est blanche, d'une saveur âcre insupportable. La delphine est fusible à + 120°; chauffée un peu plus fortement, elle se décompose; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle a une faible réaction alcaline. Le chlore l'attaque vivement, mais à + 150° seulement; il se produit alors de l'acide chlorhydrique et une matière d'abord verte, puis brune; c'est un composé chloré. La delphine forme des sels très-solubles, souvent déliquescents et rarement cristallisables.

Pour extraire la delphine on choisit les graines de staphisaigre grises; selon M. Couerbe les noires n'en contiennent presque pas. On les réduit en pâte, on les épuise par l'alcool bouillant, on filtre et distille au bain-marie; le résidu, brun-rouge, est traité par un mélange bouillant d'eau et d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne se colore plus. Il en résulte du sulfate de delphine impur; on y verse de la potasse ou de l'ammoniaque, qui précipite l'alcali; on lave le dépôt à l'eau, puis après l'avoir séché au bain-marie on le dissout dans l'alcool bouillant; on ajoute du charbon animal pour décolorer; on filtre et l'on évapore.

Le produit que l'on obtient ainsi est un mélange d'une matière

Digitized by Google

résineuse, de delphine et d'un autre corps, le *staphisain*. Pour les séparer on dissout dans beaucoup d'eau un peu aiguisée d'acide sulfurique; on filtre, et l'on ajoute goutte à goutte à la dissolution de l'acide nitrique étendu de la moitié de son poids d'eau, qui précipite la résine, et la liqueur devient incolore; on filtre; on décante au bout de vingt-quatre heures pour précipiter par la potasse; on dissout dans l'alcool absolu le précipité lavé et séché; on filtre, on distille entièrement l'alcool au bain-marie, et l'on traite le résidu par l'éther, qui ne dissout que la delphine, composée de :

Carbone	76,69
Hydrogène.	8,89
Azote.	5,93
Oxygène.	7,49
	99,00

ÉMÉTINE.

L'émétine a été découverte par MM. Pelletier et Magendie, dans la racine d'ipécacuanha; elle est d'un blanc légèrement jaunâtre; exposée à l'air, sa coloration augmente; elle est inodore; sa saveur est un peu amère; elle est très-fusible; à peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout facilement dans l'eau bouillante; elle est très-soluble dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther et les huiles. L'acide nitrique la change en une résine jaune et en acide oxalique. Elle forme des sels généralement insolubles, incristallisables. L'émétine est l'agent qui provoque le vomissement dans l'ipécacuanha : il ne faut que 3 milligrammes d'émétine pur pour produire cet effet; elle est vénéneuse : 1 décigramme tue un chien. Pour la pharmacie on prépare de l'émétine impure, qu'on nomme *émétine colorée*, en traitant la racine d'ipécacuanha en poudre par l'alcool bouillant; on filtre, on distille au bain-marie jusqu'à siccité; on reprend le résidu par l'eau, on y ajoute du carbonate de magnésie pour saturer l'acide qui s'y trouve, on filtre, et l'on évapore à siccité : on obtient ainsi un produit solide, brun, déliquescent.

Lorsqu'on veut obtenir l'émétine pure, on traite la racine en poudre par l'éther, afin d'enlever une matière grasse odorante; on filtre, et l'on traite la poudre qui reste par l'alcool bouillant; on ajoute un peu d'eau à la liqueur filtrée, et l'on distille la totalité de l'alcool. La liqueur aqueuse qui reste est jetée sur un filtre mouillé, qui retient une matière grasse; au moyen de la magnésie, on précipite

Digitized by Google

l'émétine, encore impure, on la lave à l'eau froide, on la sèche et la traite par l'alcool; on filtre, on évapore et l'on traite le résidu par de l'eau acidulée bouillante, à laquelle on ajoute un peu de charbon animal; on précipite ensuite par l'ammoniaque la liqueur filtrée : elle est composée de :

Carbone.	64,57
Hydrogène.	7,77
Azote.	4,30
Oxygène.	22,96
	99,60

GLAUCINE.

La glaucine se trouve dans les feuilles du *glaucium luteum;* elle ne cristallise pas régulièrement, mais sa dissolution aqueuse évaporée convenablement la laisse sous la forme de croûtes, composées de paillettes blanches nacrées; sa saveur est âcre et amère; la chaleur la décompose; elle est un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et l'éther : sa dissolution éthérée évaporée la laisse sous la forme d'une masse poisseuse; ses dissolutions ramènent au bleu le papier de tournesol rouge.

L'acide sulfurique concentré la colore en beau violet à chaud; si l'on joute de l'eau, la liqueur prend une couleur rouge foncée, et l'ammoniaque y produit un précipité d'un beau bleu. L'acide nitrique concentré la décompose immédiatement.

Les acides dilués la dissolvent en produisant des sels neutres d'une saveur âcre, brûlante, généralement solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, cristallisables : les cristaux sont souvent colorés en rouge par la lumière. L'ammoniaque produit dans leurs dissolutions un précipité blanc caillebotté, qui devient poisseux en se réunissant et qui fond comme une huile avant la température de l'ébullition.

On obtient la glaucine des tiges herbacées et des feuilles du glaucium, sans les fleurs et les racines; ces dernières contenant un autre alcali, on les broye avec de l'acide acétique; on presse, et l'on chauffe le suc exprimé, pour coaguler les matières albuminoïdes et la chlorophylle; la liqueur est filtrée ensuite et traitée par le nitrate de plomb; on filtre, et l'on précipite l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique; on filtre de nouveau, et l'on précipite par une dissolution de tannin de l'écorce de chêne; le dépôt lavé et humide est mêlé avec de l'hydrate de chaux, puis traité à chaud par l'alcool; on filtre,

Digitized by Google

et l'on distille; le résidu est traité par un peu d'eau froide, qui ne dissout que très-peu de glaucine; on dissout le résidu dans l'eau bouillante; on filtre, et l'on concentre pour faire cristalliser.

GLAUCOPICRINE.

La glaucopicrine se retire des racines de *glaucium luteum ;* elle forme de petits cristaux grenus, d'une saveur amère et nauséabonde, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther; la chaleur décompose la glaucopicrine en un produit vert, poisseux, insoluble dans l'eau, les acides, etc.

Pour retirer cet alcali, on râpe la racine, on l'épuise par l'acide acétique, on filtre, on concentre, et l'on précipite par l'ammoniaque; on décante, on lave le dépôt avec un peu d'eau froide, puis on le dissout dans l'acide acétique, en neutralisant exactement; on précipite la dissolution par une décoction d'acide quercitannique, on lave le tannate de glaucopicrine, on le délaye avec de l'hydrate de chaux, on ajoute de l'alcool, on chauffe légèrement au bain-marie, on filtre, et l'on précipite l'excès de chaux par un courant de gaz acide carbonique; on filtre de nouveau et distille complétement au bain-marie; on épuise le résidu par l'éther, qui dissout les corps étrangers et laisse la glaucopicrine, qu'on dissout dans l'eau bouillante pour la faire cristalliser. La glaucopicrine forme des sels cristallisables, dont la saveur est amère et nauséabonde.

HELLHÉBORINE.

On extrait cet alcali de l'hellébore noir, en traitant sa racine par l'alcool bouillant; on filtre, on concentre pour séparer une résine; on filtre de nouveau, et l'on concentre à consistance de sirop pour faire cristalliser l'helléborine, qui est incolore, d'une saveur âcre, soluble dans l'eau et l'alcool, très-soluble dans l'éther : ses dissolutions sont sans action sur les réactifs colorés; la chaleur la décompose; par la potasse il se dégage à chaud de l'ammoniaque; l'acide sulfurique la colore en rouge foncé.

HARMALINE, $C^{26} H^{14} N^2 O^8$.

Les graines de *peganum harmala* contiennent deux alcalis, l'*harmaline* et l'*harmine*, qu'on en extrait en même temps.

Digitized by Google

L'harmaline cristallise en octaèdres à base rhomboïdale; elle est incolore quand elle est parfaitement pure, mais souvent elle est jaunâtre; elle est fusible; si l'on chauffe un peu fortement, elle répand des vapeurs blanches, en se décomposant en partie; elle est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, mais très-soluble dans l'alcool bouillant; elle colore la salive en jaune.

Les agents oxydants transforment l'harmaline en une matière colorante rouge, qu'on nomme rouge de harmala, laquelle est insoluble; on l'emploie en teinture. On l'obtient directement des graines de harmala; il paraît cependant que les résultats qu'elle donne ne sont pas très-beaux. L'acide nitrique ne produit pas cette matière colorante, mais un composé particulier, jaune orangé, qu'on nomme *nitroharmaline* ou *chrysoharmine*, dont la formule est $C^{26} H^{13} (NO^4) N^2O^2$: un équivalent d'hydrogène est remplacé par un d'acide hyponitrique ou nitryle. Ce composé est sous la forme d'une poudre cristalline, mais sa dissolution alcoolique donne des prismes; cette poudre, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, et très-soluble dans l'alcool bouillant, l'est à peine dans l'éther, plus à chaud cependant qu'à froid; elle est soluble dans les huiles, dans les essences et dans le naphte, où elle cristallise en retenant une certaine quantité de cet hydrocarbure. La chaleur fond la nitroharmaline en une masse brune, d'apparence résineuse, qui se solidifie par le refroidissement. L'harmaline chauffée avec un mélange de parties égales d'acide chlorhydrique et d'alcool et une petite quantité d'acide nitrique donne du chlorhydrate d'harmine.

L'harmaline est une base très-énergique, qui chasse l'ammoniaque de ses combinaisons et forme avec les acides des sels colorés en jaune : l'acide nitrique la transforme en nitroharmine.

L'harmaline se combine avec les acides, et donne des sels solubles et cristallisables. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles jaunes, dont la formule est $C^{26} H^{14} N^2 O^2, HCl, + 4 HO$; le sulfate cristallise en aiguilles jaunes dans une liqueur acide : il est probable que c'est un sulfate acide; le nitrate est peu soluble dans l'eau; le bichromate d'harmaline chauffé à + 120° se décompose avec dégagement de chaleur et formation d'harmine. Lorsqu'on mêle des dissolutions d'harmaline et d'acide cyanhydrique, ce n'est pas un cyanhydrate qui se produit, quoique l'on puisse représenter sa composition par la formule $C^{26} H^{14} N^2 O^2, HCy$, mais c'est un composé d'un autre ordre, qu'on nomme *cyanharmaline*, base cristallisable en tables

Digitized by Google

rhomboïdales, très-solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool, inaltérables à l'air, qui n'est pas décomposée à + 100° quand elle est sèche, mais qui à une température plus élevée se sépare en acide cyanhydrique et en harmaline; la même séparation a lieu quand on fait bouillir ce composé avec de l'eau ou de l'alcool.

La cyanharmaline forme des sels cristallisables, qui sont solubles dans l'eau, mais sont moins stables que la base elle-même; ils donnent alors des sels d'harmaline.

On retire l'harmaline en même temps que l'harmine des graines de *peganum harmala* réduites en poudre, en les épuisant au moyen de l'eau, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique; on concentre, et l'on ajoute à l'extrait une dissolution saturée de chlorure de sodium, dans laquelle il se produit du chlorhydrate de ces deux bases, à cause de son insolubilité dans le chlorure alcalin : il se forme une proportion correspondante de sulfate ou d'acétate de soude. Les chlorhydrates d'harmaline et d'harmine se déposent avec de la matière colorante; on les lave sur un filtre avec une dissolution de chlorure de sodium, puis on dissout dans l'eau distillée, on traite par le charbon animal, pour décolorer, on filtre, et l'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque à la dissolution chauffée à + 50°. L'harmine se dépose la première, sous forme d'aiguilles; on reçoit sur un filtre, puis on ajoute une nouvelle quantité d'ammoniaque à la dissolution pour précipiter l'harmaline, dont la quantité est double de celle d'harmine.

HARMINE, $C^{26} H^{12} N^2 O^2$.

La formule de l'harmine montre que cette substance contient seulement 2 équivalents d'hydrogène de moins que l'harmaline; dès lors on conçoit pourquoi les agents oxydants transforment facilement l'harmaline en harmine, comme nous l'avons dit en parlant de ces réactions.

L'harmine cristallise en prismes rhomboïdaux; elle est presque insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther à froid, mais beaucoup plus à chaud; elle a une réaction alcaline assez forte pour dégager l'ammoniaque de ses combinaisons, quoique cette réaction soit cependant plus faible que celle de l'harmaline.

L'acide nitrique avec l'harmine produit directement un com-

Digitized by Google

posé analogue à la nitroharmaline; mais, ainsi qu'on l'a vu, la nitroharmaline chauffée avec un excès d'acide nitrique finit par se changer en *nitroharmine*, dont la formule est $C^{26} H^{11} (NO^4) N^2 O^2$, cristallisable en aiguilles jaunes et quelquefois en octaèdres d'un jaune foncé.

L'harmine est soluble dans l'eau et l'alcool, plus à chaud qu'à froid, peu soluble dans l'éther, soluble à chaud dans le naphte : elle se combine avec l'iode; le chlore et le brome la décomposent. Elle forme des sels cristallisables d'une saveur amère, généralement incolores quand ils sont cristallisés; leurs dissolutions concentrées sont jaunes, mais quand elles sont étendues elles sont bleuâtres. Les cristaux de chlorhydrate contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation. L'harmine forme un sulfate neutre et un bisulfate.

C'est à Fritzsche que sont dus la plupart des travaux faits sur ces bases, dont il a donné la composition suivante, calculée d'après son analyse :

	Harmaline.	Harmine.
Carbone.	72,93	73,62
Hydrogène.	6,52	5,64
Azote.	13,08	13,20
Oxygène.	7,47	7,54
	100,00	100,00

HYOSCYAMINE.

L'hyoscyamine se retire de la jusquiame (*hyoscyamus niger*). Elle cristallise en aiguilles soyeuses, groupées; quand elle est sèche elle est inodore, quand elle est humide elle a une odeur étourdissante, qui ressemble un peu à celle du tabac; elle a une saveur nauséabonde; elle est vénéneuse : c'est un poison narcotique; la plus petite quantité mise dans l'œil en dilate la pupille. Elle est inaltérable à l'air, et fond à une douce chaleur. Quand on la chauffe un peu fortement, elle se volatilise et se décompose en partie; quand on la fait bouillir avec de l'eau, elle se volatilise aussi en petite quantité. Elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses dissolutions ramènent au bleu le papier de tournesol rouge; elle neutralise parfaitement les acides. Les alcalis la transforment à chaud en une résine brune; l'acide sulfurique concentré la brunit.

Les sels qu'elle forme sont inodores, ont une saveur âcre et nauséabonde, et sont très-vénéneux; quelques-uns cristallisent.

Digitized by Google

On peut extraire l'hyoscyamine des graines ou des tiges herbacées de la jusquiame en fleurs. On exprime le suc de ces tiges fraîches ; on fait bouillir pour coaguler l'albumine ; on filtre, et l'on traite la liqueur par de la chaux caustique en poudre, juste en assez grande quantité pour qu'il y ait une faible réaction alcaline ; en filtre, on ajoute du carbonate de soude en excès et de l'éther, on agite, on sépare l'éther par décantation, et on le distille : puis on reprend le résidu par l'eau jusqu'à ce qu'elle cesse de la troubler ; on filtre, et l'on ajoute au liquide deux fois son volume d'un mélange d'alcool et d'éther ; on décante la liqueur alcoolique éthérée, on l'agite avec du charbon animal, on filtre et l'on évapore.

JERVINE, $C^{60} H^{56} N^2 O^6$.

Le *veratrum album* contient deux alcalis, la *jervine*, qui se trouve dans les racines, et la *vératrine*, qui se trouve dans les graines de tous les vératrums et principalement dans celles de la *cévadille* ou *veratrum sabadilla*.

La jervine est cristallisable ; ses cristaux contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à + 100° : si l'on chauffe un peu plus, elle fond en un liquide huileux ; à + 200° elle se décompose ; elle est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. Les sels qu'elle forme sont peu solubles dans l'eau ; fondue avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque : la jervine anhydre est composée de :

Carbone.	74,7
Hydrogène	9,5
Azote	5,7
Oxygène.	10,1
	100,0

MÉNISPERMINE, $C^{18} H^{12} NO^2$.

La ménispermine a été découverte par Pelletier et M. Couerbe, dans la coque du Levant (*menispermum cocculus*) ; elle s'y trouve associée à une autre substance, la *paraménispermine* ; elle cristallise en prismes incolores, fusibles à + 120° ; elle se décompose à une tempéra-

Digitized by Google

ture plus élevée ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther : elle se dissout dans les acides dilués, et forme des sels, dont quelques-uns sont cristallisables ; l'acide nitrique concentré la décompose : il se forme de l'acide oxalique et une résine jaune.

Quoique la coque du Levant soit vénéneuse et qu'on s'en serve pour tuer le poisson au moyen d'un barrage, il paraît que la ménispermine n'exerce pas d'action tonique ; c'est la picrotoxine qui agit.

On extrait la ménispermine des graines réduites en poudre en les traitant par l'alcool ; on filtre, on distille, puis on traite l'extrait par l'eau bouillante seule, pour dissoudre la picrotoxine qui s'y trouve, et ensuite par l'eau bouillante acidulée avec de l'acide sulfurique ; on filtre, on précipite au moyen du carbonate de soude ; on laisse déposer, on lave à l'eau froide, puis on traite par l'acide acétique faible ; on précipite de nouveau, on dissout dans l'éther bouillant, qui laisse déposer la ménispermine cristallisée après qu'on a filtré pour séparer la partie insoluble, ou la paraménispermine, substance fusible et volatile à + 250° en donnant des vapeurs qui se condensent en flocons. La ménispermine, qui n'est soluble ni dans l'eau ni dans l'éther, se dissout facilement dans l'alcool ; elle se dissout aussi dans les acides dilués, mais sans produire de sels avec eux. Elle est composée de :

Carbone	71,80
Hydrogène . . .	8,01
Azote.	9,57
Oxygène	10,53
	99,91

PICROTOXINE, $C^{10} H^{6} O^{4}$.

La picrotoxine cristallise en prismes à 4 pans, incolores, transparents, inodores, d'une saveur très-amère ; elle est vénéneuse, produit des vertiges, des convulsions, puis la mort. La chaleur la décompose sans la fondre. Elle est un peu soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante en dissout une plus grande quantité, l'eau acidulée une plus grande proportion encore ; elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther ; elle dévie la lumière polarisée à gauche ; elle est sans action sur les réactifs colorés. L'acide sulfurique concentré la dissout en la colorant en jaune safran ; l'acide nitrique la change en

Digitized by Google

acide oxalique : en se dissolvant dans les acides elle ne forme pas de sels. La potasse et la soude l'altèrent à chaud ; les alcalis terreux se combinent avec elle ; les acétates neutres et basiques de plomb ne la précipitent pas. Elle est composée de :

Carbone.	61,2
Hydrogène . . .	6,1
Oxygène	32,7
	100,0

OXYACANTHINE.

L'oxyacanthine se trouve avec la berbérine dans la racine d'épine-vinette ; c'est une matière pulvérulente, d'un blanc quelquefois jaunâtre, qui cristallise par l'évaporation spontanée de sa dissolution dans l'alcool faible ; elle se colore à l'air, est inodore, et a une saveur amère. La chaleur la décompose : il se dégage de l'eau, de l'ammoniaque et des huiles empyreumatiques. L'oxyacanthine est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, mais très-soluble dans l'alcool, l'éther, les essences et les huiles ; elle a une réaction alcaline.

Les acides étendus la dissolvent en produisant des sels d'une saveur amère ; les sels acides minéraux cristallisent. Les acides concentrés la décomposent à chaud.

On retire l'oxyacanthine de l'eau mère des cristaux de berbérine (t. VI, p. 235) : on verse une dissolution de carbonate de soude ; on lave avec de l'eau froide le précipité qui en résulte ; on le dissout ensuite avec de l'acide sulfurique faible ; on fait bouillir avec du charbon animal lavé à l'acide, on filtre, et l'on précipite par le carbonate de soude.

PÉLOSINE, $C^{36} H^{21} NO^{6}$.

La pélosine se trouve dans la racine du *pareira brava*, qui croît dans les montagnes des Antilles ; elle est incristallisable, inodore, d'une saveur douce et amère ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther : la dissolution évaporée laisse la pélosine sous la forme d'un vernis brillant. La pélosine ramène au bleu le papier de tournesol rouge : elle s'altère au contact de l'air, surtout quand elle est humide : elle jaunit, dégage de l'ammoniaque et se transforme en

Digitized by Google

un autre corps, insoluble dans l'éther bouillant, d'où il se dépose en flocons d'un brun jaunâtre, et que M. Boedeker nomme *pellutéine*.

La pélosine contient 3 équivalents d'eau, qu'elle perd quand on la chauffe à + 100°.

Les acides dilués dissolvent la pélosine en produisant des sels solubles, qui cristallisent difficilement ; elle est composée de :

Carbone	72,24
Hydrogène	7,02
Azote	4,67
Oxygène.	16,07
	100,00

Les nombres de cette analyse diffèrent sensiblement de ceux qui sont indiqués dans l'analyse de la codéine ; quoique leurs formules soient les mêmes, cependant ces deux corps diffèrent essentiellement par leurs propriétés, car la codéine, qui cristallise facilement, est un peu soluble dans l'eau, etc..

Pour extraire la pélosine, on râpe la racine, on l'épuise par l'eau aiguisée d'acide sulfurique, on filtre, et l'on précipite par le carbonate de soude, dont il ne faut pas employer un excès ; on lave le précipité, on le sèche, on le purifie en le dissolvant dans l'éther bouillant ; on peut évaporer la dissolution, ou bien y ajouter de l'eau, qui précipite la pélosine sous la forme d'une poudre blanche hydratée.

SANGUINARINE, $C^{36} H^{17} NO^{6}$.

La sanguinarine se trouve dans la racine du *sanguinaria canadensis ;* c'est une matière pulvérulente, jaunâtre, insipide ; ses dissolutions ont une saveur amère. La sanguinarine provoque l'éternuement ; quand on la chauffe, elle fond, puis se décompose ; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther ; ses dissolutions ont une forte réaction alcaline ; elle neutralise parfaitement les acides, et forme des sels de couleur rouge, très-solubles dans l'eau, très-amers, précipitables en rouge jaunâtre par la noix de galle.

Pour obtenir la sanguinarine, on dessèche la racine ; on la pulvérise et l'épuise par l'éther ; on filtre, et l'on fait passer dans la dissolution un courant de gaz chlorhydrique, qui forme un chlorhydrate insoluble dans l'éther et qui se précipite en poudre écarlate : on décante, et l'on dissout dans l'eau pour précipiter la sanguinarine par

Digitized by Google

l'ammoniaque ; on dissout de nouveau l'alcali dans l'éther ; on agite avec du charbon animal jusqu'à parfaite décoloration ; on filtre, et l'on traite de nouveau par le gaz chlorhydrique ; on reprend le chlorhydrate par l'eau pour précipiter encore la sanguinarine par l'ammoniaque.

SOLANINE.

La solanine a été découverte par Desfosses, dans les baies de la morelle, *solanum nigrum ;* on la trouve aussi dans celles de la pomme de terre, *solanum tuberosum,* et de la douce-amère, *solanum dulcamara* : elle est encore plus abondante dans les germes de la pomme de terre qui se développent au printemps.

La solanine cristallise en petits prismes droits rhomboïdaux aplatis ; elle est incolore ; quand elle est sèche elle est inodore, quand elle est humide elle répand l'odeur de l'eau dans laquelle on a fait cuire des pommes de terre ; sa saveur est amère et nauséabonde ; elle produit une vive irritation au palais ; elle est très-vénéneuse : 15 à 20 milligrammes de sulfate de solanine suffisent pour tuer un lapin ; elle paralyse les membres postérieurs. L'équipage d'un navire du commerce fut empoisonné pour avoir mangé des pommes de terre que l'on avait fait cuire dans une eau qui, ayant servi constamment pour cet usage, avait fini par se charger de solanine par les germes dont ces pommes de terre étaient couvertes, et par pénétrer la matière de ces tubercules. Quand on chauffe la solanine, elle fond, puis se décompose : elle donne à la distillation une liqueur acide et une huile empyreumatique. La solanine est très-peu soluble dans l'eau froide, dans l'alcool, dans l'éther et les huiles, mais très-soluble dans l'alcool bouillant ; sa dissolution ramène au bleu le tournesol rougi ; elle neutralise les acides, et forme des sels qui ne cristallisent pas ou au moins qui cristallisent très-difficilement ; ces sels sont très-solubles, et ne sont pas précipités par le bichlorure de platine.

L'iode forme avec la solanine une combinaison brune, insoluble, qu'on obtient en mêlant des dissolutions alcooliques de ces deux corps ; l'acide sulfurique concentré la colore en jaune orangé, qui passe au violet, puis au brun ; l'acide nitrique concentré la colore en jaune.

L'extraction de la solanine des baies de morelle est très-facile : on en exprime le suc, on le filtre et l'on ajoute de l'ammoniaque, qui en précipite la solanine en poudre grisâtre ; on décante, on lave et l'on

Digitized by Google

sèche au bain-marie; on la fait bouillir dans de l'alcool à 84° c. avec du charbon animal, et l'on filtre bouillant.

Pour extraire la solanine des germes de pommes de terre, qui en produisent une plus grande quantité, on les coupe en très-petits morceaux pour les faire macérer dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; on passe après quarante-huit heures, on exprime, et l'on ajoute peu à peu de la chaux hydratée jusqu'à ce que la liqueur ait une faible réaction alcaline; on laisse reposer pendant vingt-quatre heures, on filtre sur une toile fine, on lave et l'on sèche au bain-marie; ensuite on fait dissoudre dans l'alcool bouillant, où le refroidissement fait cristalliser la solanine. La liqueur en retient une assez forte proportion : on la distille au bain-marie; par la concentration elle se prend en une masse gélatineuse, à laquelle la dessiccation donne un aspect corné; pour en retirer la solanine on recommence le traitement par l'acide, puis par la chaux, et l'on achève comme la première fois.

VÉRATRINE, $C^{34}H^{21}NO^{6}$.

La vératrine a été découverte par Meissner, dans les graines de cévadille, *veratrum sabadilla*, et d'hellébore blanc, *veratrum album* : elle cristallise dans l'alcool en prismes à base rhomboïdale; elle est inodore et très-vénéneuse : 3 milligrammes suffisent pour tuer un petit chat; introduite dans le nez elle cause des éternuements violents accompagnés de maux de tête; elle est purgative et vomitive : insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, elle est très-soluble dans l'alcool; ses dissolutions ramènent au bleu le papier de tournesol rouge. La chaleur la fait fondre; elle se décompose à une température un peu élevée.

L'acide nitrique concentré la colore d'abord en écarlate, puis en jaune; l'acide sulfurique concentré la colore en jaune, couleur qui devient rouge de sang, puis violette.

Les acides dilués se combinent avec elle, et forment des sels qui sont d'une saveur âcre et brûlante, très-vénéneux, solubles dans l'eau, et dont quelques-uns cristallisent.

Pour extraire la vératrine on réduit en poudre les graines, après les avoir mondées; on les épuise par de l'alcool contenant un peu d'acide sulfurique, on traite par la chaux caustique en poudre et en excès, on filtre et l'on distille l'alcool; le résidu est traité par l'eau, puis

Digitized by Google

par l'acide sulfurique étendu ; on précipite ensuite par un excès d'ammoniaque ; la vératrine se dépose en poudre blanche ; on la sèche au bain-marie et la purifie au moyen de l'éther.

ALCALIS ORGANIQUES VOLATILS.

CONINE, $C^{16} H^{15} N$.

Cet alcali a été trouvé par Giesecke, dans toutes les parties de la ciguë (*conium maculatum*), mais principalement dans les graines non encore mûres. L'étude de cet alcali a été complétée par M. Ortigosa.

La conine est un liquide oléagineux, incolore, transparent ; son odeur est âcre, pénétrante, désagréable ; sa densité est de 0,88. Son point d'ébullition n'est pas certain : selon M. Geiger c'est à + 150°, selon M. Ortigosa à + 212°. D'autres chimistes indiquent les températures de + 171 et + 188°. Ces différences tiennent certainement à ce que dans les diverses expériences la conine n'était pas au même degré de pureté. Cet alcali distille sans altération à l'abri de l'air ; autrement il s'altère, en produisant une matière résineuse brune.

La conine est peu soluble dans l'eau, et, par exception, elle l'est plus à froid qu'à chaud ; elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, les essences et les huiles : ses dissolutions ont une réaction alcaline. La conine peut à ce qu'il paraît déplacer l'ammoniaque ; elle précipite quelques sels métalliques.

Le chlore gazeux agit sur la conine en produisant des vapeurs blanches, qui ont l'odeur d'essence de citron ; si l'on refroidit la conine pendant le passage du gaz, la matière se solidifie, et présente une masse blanche, cristallisable, volatile, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le brome en agissant sur la conine pure donne un produit qui cristallise immédiatement et est très-soluble dans l'eau et l'alcool ; ses cristaux sont des prismes incolores. Ce produit n'est pas déliquescent ; il fond un peu au-dessous de + 100°, en dégageant des vapeurs de conine.

Le mélange de l'iode et de la conine en dissolutions alcooliques donne un précipité brun, soluble dans l'eau, cristallisable, dont la dissolution est incolore. Le gaz chlorhydrique en passant dans la

Digitized by Google

conine la colore d'abord en pourpre, puis en bleu indigo. L'acide nitrique concentré la colore en rouge, et produit de l'acide butyrique à la distillation. Chauffée avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, elle donne de l'acide butyrique.

La conine est un poison très-violent, dont un $\frac{1}{8}$ de gramme suffit pour causer la mort; ses seules vapeurs causent de vives douleurs à la tête.

La conine forme des sels neutres, dont la saveur est âcre et amère, qui sont très-vénéneux, et ne cristallisent que très-difficilement. Ces sels sont solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther pur; leurs dissolutions ont l'odeur de la conine, quelques-uns sont déliquescents. Le chlorhydrate et le chloroplatinate sont presque les seuls qui cristallisent : le chlorhydrate en lames incolores déliquescentes, le chloroplatinate en prismes quadrangulaires jaunes, peu solubles à froid dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais très-solubles dans l'alcool bouillant.

MM. Kekulé et Planta ont observé que par les éthers méthyl et éthyliodhydriques on pouvait obtenir, 1° la *méthylconine*, $C^{16} H^{14} (C^2 N^3) N$, liquide oléagineux incolore, ayant l'odeur de la conine, plus léger que l'eau, qui en dissout une petite quantité et devient alcaline; 2° l'*éthylconine*, $C^{16} H^{14} (C^4 H^5) N$, huile presque incolore, douée d'une forte odeur de conine, très-réfringente, plus légère que l'eau, qui n'en dissout qu'une très-petite quantité. Traitée par une nouvelle quantité d'éther iodhydrique, cette huile donne une masse cristalline, qui est l'*iodure de diéthylconine*, dont on peut séparer l'iode au moyen de l'oxyde d'argent; on obtient alors l'hydrate de diéthylconine, qui est inodore, très-amer, et fortement alcalin.

Les méthyl et éthylconine forment une combinaison qu'on obtient souvent en préparant l'éthylconine, parce que la conine du commerce contient presque toujours de la méthylconine : le produit est alors un iodure de *méthyléthylconine*, qui traité par l'oxyde d'argent donne l'hydrate de méthyléthylconine, lequel cristallise en belles aiguilles.

Pour préparer la conine on écrase les fruits de la ciguë, on les introduit dans une cornue avec une dissolution de potasse caustique, et l'on distille tant qu'il passe des vapeurs alcalines. Le produit est un mélange de conine, d'ammoniaque avec une certaine quantité d'eau et d'une huile neutre, qui surnage; on neutralise les alcalis avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, on sépare l'huile au moyen d'un entonnoir, pour évaporer la dissolution au bain-marie

Digitized by Google

jusqu'à consistance de sirop. En traitant l'extrait par l'alcool à 90° c. mêlé avec la moitié de son volume d'éther, on dissout seulement le sulfate de conine; cette dissolution filtrée est distillée au bain-marie jusqu'à ce que l'éther soit entièrement chassé; on ajoute ensuite de l'eau, et l'on chauffe de nouveau afin de distiller l'alcool; on verse dans une capsule, on lave la cornue avec un peu d'eau à plusieurs reprises, et l'on concentre de nouveau à consistance de sirop pour chasser le reste de l'alcool; on y ajoute la moitié de son poids d'une dissolution concentrée de potasse caustique, et l'on distille rapidement au moyen d'un bain-marie de chlorure de calcium, en refroidissant le récipient avec de la glace : la conine qui en résulte contenant de l'eau, on la distille sur du chlorure de calcium pour la déshydrater.

Comme l'air altère rapidement la conine, on doit faire passer dans l'appareil un courant de gaz acide carbonique ou d'hydrogène sec avant de distiller, et pendant la distillation : on rectifie dans le vide. Les flacons destinés à conserver la conine doivent être emplis tout à fait et parfaitement bouchés. Cette substance est composée de :

Carbone	76,19
Hydrogène. . . .	12,69
Azote.	11,12
	100,00

NICOTINE, $C^{20}H^{14}N^2$ ou $C^{10}H^7N$.

La nicotine a été obtenue d'abord par Vauquelin, mais elle était impure ; MM. Posselt et Reimann l'ont préparée à l'état de pureté. Cet alcali se trouve dans les feuilles du tabac, *nicotiana tabacum*, et dans les *macrophyla rustica* et *glutinosa*. M. Schlœsing, qui a examiné les tabacs de diverses provenances au point de vue de leur richesse en nicotine, a trouvé que les quantités en étaient très-différentes. Voici le tableau qu'il en a donné :

Localités.	Nicotine pour 100 de feuilles de tabac sèches.
Lot.	7,96
Lot-et-Garonne.	7,34
Nord.	6,58
Ille-et-Vilaine.	6,29
Pas-de-Calais.	4,94

Digitized by Google

Localités.	Nicotine pour 100 de feuilles de tabac sèches.
Alsace.	3,21
Virginie.	6,87
Kentucky.	6,09
Maryland.	2,29
Havane. . . . moins de	2,00

La nicotine est un liquide oléagineux, très-fluide, transparent, qui quand il vient d'être obtenu est incolore, mais qui se colore peu à peu en jaune, puis en brun, et s'épaissit en s'oxydant au contact de l'air; sa densité est de 1,027 à + 15°. La nicotine bout à + 250° environ, et distille en s'altérant un peu : quand on veut éviter cette altération, on la distille avec de l'eau; la densité de sa vapeur observée est de 5,61 à 5,63 pour 4 volumes; d'après le calcul, elle devrait être 5,578 pour la formule $C^{20} H^{14} N^2$, qui est la plus probable; ses vapeurs sont très-irritantes, et quelques gouttes de cet alcali répandues dans une salle suffisent pour gêner considérablement la respiration; la vapeur brûle avec une flamme fuligineuse.

La nicotine est très-soluble dans l'eau, l'alcool et les huiles, plus soluble encore dans l'éther, qui l'enlève à la dissolution aqueuse; elle attire l'humidité de l'air, et peut ainsi prendre 177 pour 100 de son poids d'eau quand l'air est saturé d'humidité : cet hydrate se prend en une masse cristalline par un froid de — 15°; il dévie la lumière polarisée à gauche.

La nicotine est très-vénéneuse : une goutte suffit pour tuer instantanément un oiseau et un chien en trois minutes.

Le chlore réagit vivement sur la nicotine; il se dégage de l'acide chlorhydrique, la liqueur prend une couleur rouge de sang, et si l'on opère à la température de + 80 ou au soleil il se forme des cristaux qui se liquéfient quand on les chauffe; ils sont décomposés par l'eau, et solubles dans l'alcool.

L'iode précipite en jaune les dissolutions de nicotine; si les deux substances sont en dissolution dans l'éther, on obtient des cristaux aciculaires d'un rouge rubis, fusibles à + 100; c'est la *iodonicotine*, dont la formule est $(C^{20} H^{14} N^2)^2, I^6$.

La nicotine dissout 10,58 pour 100 de son poids de soufre à chaud; mais elle ne dissout pas le phosphore.

Les acides étendus se combinent directement avec la nicotine. L'acide chlorhydrique concentré approché de la nicotine donne des vapeurs blanches comme avec l'ammoniaque; lorsqu'on mêle

Digitized by Google

les deux liquides et qu'on chauffe il y a coloration en violet, et cette coloration devient plus foncée par l'ébullition.

L'acide nitrique concentré colore la nicotine en jaune orangé, en dégageant des vapeurs nitreuses; en le faisant bouillir, la couleur devient rouge foncé, et il reste une masse noire.

L'acide sulfurique concentré et pur colore la nicotine en rouge vineux à froid; par la chaleur la liqueur se trouble, devient couleur lie de vin, puis il se dégage de l'acide sulfureux et la liqueur noircit. L'acide gallo-tannique la précipite en blanc.

Les éthers méthyliodhydrique ou bromhydrique et éthyliodhydrique ou bromhydrique se combinent avec la nicotine en produisant des iodures ou bromures de *méthylnicotine* ou d'*éthylnicotine*, lesquels traités par l'oxyde d'argent donnent les hydrates de méthyl et d'éthylnicotine, alcalis qui sont les homologues du tétréthylammonium. Ces bases se combinent avec les acides, et forment des sels solubles dans l'eau.

L'éther cyanique donne avec la nicotine un composé qui cristallise en grandes lames.

La nicotine précipite un grand nombre de sels métalliques; celui qu'elle produit dans les sels de cuivre est soluble dans un excès de cet alcali.

Les sels que forme la nicotine ont une saveur âcre, sont inodores, très-solubles dans l'eau, souvent déliquescents, très-solubles aussi dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther. Les sels doubles cristallisent, les sels simples ne cristallisent que difficilement.

Le chlorhydrate est très-volatil; sa formule est $C^{20}\ H^{14}\ N^{2}$, 2HCl; il se combine avec le chlorure de platine. Le sulfate est incristallisable; le nitrate forme avec le nitrate d'argent deux combinaisons qui sont cristallisables.

La composition de la nicotine calculée d'après les analyses donne :

Carbone.	74,08
Hydrogène. . . .	8,64
Azote	17,28
	100,00

Il y a plusieurs procédés pour retirer la nicotine du tabac; celui de M. Schlœsing semble le meilleur. On fait bouillir avec de l'eau les feuilles de tabac hachées, on filtre et l'on concentre la dissolution à consistance de sirop; on traite l'extrait par le double de son volume d'alcool à 90° c. Cet alcool dissout les sels de nicotine colo-

Digitized by Google

rés en brun, et laisse un dépôt noir, presque solide, contenant beaucoup de malate de chaux; on décante la liqueur, on la concentre en distillant la plus grande partie de l'alcool, on traite de nouveau par l'alcool afin de précipiter les matières étrangères qui restent, on décante, et l'on concentre de même par distillation. Le résidu est traité par une dissolution concentrée de potasse caustique, puis on laisse refroidir, afin d'ajouter de l'éther, avec lequel on agite vivement le résidu; l'éther s'empare de la nicotine mise en liberté et d'une matière jaunâtre; on décante la dissolution éthérée, à laquelle on ajoute de l'acide oxalique en poudre: l'oxalate de nicotine, insoluble dans l'éther, se sépare sous la forme d'un sirop, qui tombe au fond de la liqueur, que l'on décante; on le lave plusieurs fois en l'agitant avec de l'éther pur; après décantation de l'éther, on traite par une dissolution concentrée de potasse, et l'on chauffe à + 140° au bain d'huile en faisant passer un courant de gaz hydrogène sec dans l'appareil pour chasser l'ammoniaque, l'éther et l'eau; on enlève le récipient dès qu'on s'aperçoit qu'il ne distille plus rien, et on le remplace par un autre, parfaitement sec; on continue le courant d'hydrogène, et l'on chauffe alors à + 180°, afin d'obtenir la nicotine, qui distille parfaitement pure et incolore; il faut refroidir le récipient assez fortement pour que des vapeurs de nicotine ne se répandent pas dans le laboratoire.

M. Melsens a remarqué la présence de la nicotine dans les fumées condensées de tabac formant le liquide brun qui se réunit au fond des pompes des pipes allemandes; cette observation l'a conduit à obtenir la nicotine en distillant les feuilles de tabac. On ajoute au liquide distillé un sel soluble, tel que le chlorure de sodium ou de calcium, le carbonate de potasse, etc., qui séparent la nicotine, qu'il n'y a plus qu'à purifier. M. Melsens a ainsi obtenu 30 grammes de nicotine de $4\frac{1}{2}$ kilogrammes de tabac.

La distillation du tabac avec un peu d'eau donne une petite quantité d'une matière particulière qui se sépare du produit, au bout de quelques jours, sous forme cristalline, et que M. Hermbstædt nomme *nicotianine*. 8 kilogrammes de tabac n'en donnent que 5 décigrammes. Cette matière ressemble au camphre, est volatile sans décomposition; ses vapeurs ont une faible odeur de tabac; sa saveur est amère et un peu aromatique; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides; elle se dissout dans la potasse; selon M. Barral, quand on la distille avec de la potasse elle donne de la nicotine. Gerhardt lui donne pour formule $C^{46}\ H^{32}\ N^{2}\ O^{6}$, en

Digitized by Google

modifiant légèrement les nombres trouvés par l'analyse, qui ainsi calculée donne :

Carbone.	71,87
Hydrogène.	8,33
Azote.	7,30
Oxygène.	12,50
	100,00

TABAC.

Le tabac, qui est devenu d'un usage si général et forme l'un des plus sûrs revenus de l'État, auquel il rapporte plus de deux cents millions de francs, présente un double intérêt agricole et industriel. Sa culture est pratiquée dans un grand nombre de pays, en Europe, en Asie, en Afrique et surtout en Amérique; les qualités varient beaucoup selon les terrains dans lesquels on le récolte, plus que selon le climat; ceux qui contiennent beaucoup de nicotine sont employés de préférence pour fabriquer le tabac à priser, les autres le sont pour le tabac à fumer.

Parmi les tabacs étrangers, ceux de *la Havane*, de *Java* sont employés pour la fabrication des cigares; le *Debretzin* de Hongrie, le *Maryland* pour le tabac à fumer; le *Kentucky* est employé pour toutes les fabrications.

Le *Virginie*, le *Hollande* (amer, fort) servent pour le tabac en poudre. Les tabacs de France sont également, suivant leur richesse en nicotine, employés pour l'un ou pour l'autre usage. Ceux des départements du *Lot*, de *Lot-et-Garonne*, du *Nord*, d'*Ille-et-Vilaine*, qui est le moins avantageux, servent pour le tabac en poudre, ceux du *Nord* et de l'*Alsace* pour le tabac à fumer.

La *force* du tabac dépend de la quantité de nicotine qu'il contient. Son *montant* tient à la proportion d'ammoniaque, et dépend de la fermentation qu'on lui a fait subir : si elle a été faible, comme pour le Virginie, il en contient peu; le *parfum*, qui n'est dû ni à la nicotine ni à l'ammoniaque, se produit pendant la fermentation en masse.

On voit par ce que nous venons de dire combien il est important pour la fabrication des diverses sortes de tabac de déterminer la quantité de nicotine contenue dans les feuilles et les côtes, puisque c'est d'après cette proportion qu'elles devront être fabriquées pour fumer ou pour priser. M. Schlœsing en opère le dosage au moyen

Digitized by Google

d'un appareil à distillation continue semblable à celui que nous avons déjà décrit, mais qui est légèrement modifié. Le tabac réduit en poudre est introduit par petites portions successives dans un tube A B (*fig.* 577). On opère sur 10 grammes de tabac; on humecte chaque portion avec quelques gouttes d'ammoniaque. Ce tube, effilé par le bas, pénètre dans un ballon tubulé C d'une capacité de 250 grammes, contenant un peu d'éther, et il est placé dans l'axe d'un tube d'un plus fort diamètre D E dans lequel on fait circuler un courant d'eau froide; à la tubulure du ballon est adapté un tube F, par lequel les vapeurs d'éther s'élèvent pour se condenser dans le tube A B et agir de nouveau sur le tabac; on continue ainsi pendant trois ou quatre heures; on enlève alors le système de tubes pour sentir si l'éther qui s'écoule du tube, évaporé à siccité, répand encore l'odeur de nicotine; dans ce cas on continue; mais si toute odeur a disparu, on distille l'éther recueilli jusqu'à ce qu'il ne donne plus l'odeur ammoniacale; la liqueur est versée dans une capsule, afin de laisser évaporer l'éther spontanément; on détermine ensuite la quantité de nicotine au moyen d'acide sulfurique titré.

(Fig. 577.)

La combustion facile du tabac est une nécessité pour la fabrication du tabac à fumer; M. Schlœsing, frappé de la presque incombustibilité de certaines espèces, a cherché, par l'analyse, à reconnaître à quelles causes il fallait attribuer des différences si notables dans leurs qualités sous ce point de vue : c'est dans la nature des cendres qu'il a trouvé la solution de cette importante question (*Comptes rendus*, t. L, p. 642). Les parties solubles d'un tabac combustible contiennent toujours du carbonate de potasse (le tabac ne contient pas de soude), et généralement plus un tabac est combustible, plus ses cendres sont alcalines.

Les parties solubles des cendres d'un tabac incombustible ne contiennent pas de carbonate de potasse; le plus souvent elles contiennent de la chaux, d'où il résulte que dans les tabacs combustibles la potasse est en excès par rapport au chlore et à l'acide sulfurique, et que l'inverse a lieu dans les tabacs incombustibles.

Un tabac incombustible devient combustible quand on lui incorpore un sel organique de potasse en quantité telle que les cendres deviennent alcalines.

Digitized by Google

Un tabac combustible devient incombustible quand on lui incorpore un sulfate ou un chlorure à base de chaux, de magnésie ou même d'ammoniaque en quantité suffisante pour que les cendres ne contiennent plus de carbonate de potasse.

La combustibilité n'est pas due à ce que le tabac contient la potasse à l'état de carbonate, mais en combinaison avec l'acide nitrique et principalement avec les acides citrique, malique, oxalique, etc., qui forment des sels donnant un charbon volumineux, dont la combustion est plus facile; mais ce n'est pas à la proportion plus ou moins forte d'acide nitrique qu'est due la combustibilité, car des tabacs éminemment combustibles en contiennent très-peu, tandis que des tabacs incombustibles en contiennent des quantités beaucoup plus considérables.

M. Schlœsing (*Comptes rendus*, t. L, p. 1027), continuant son intéressant travail, a recherché quels étaient les sels potassiques qu'il fallait choisir pour ajouter de la potasse aux tabacs qui en ont besoin : il a choisi par ses essais de culture un terrain situé à Boulogne près Paris, dont le sol, sablonneux et argilo-calcaire, est très-pauvre en potasse; ce chimiste n'y a trouvé que 18 milligrammes de potasse par kilogramme.

Pour son expérience, M. Schlœsing a divisé son terrain en douze carrés de trois mètres de superficie : après l'avoir fait défoncer à trente centimètres, dans le premier des carrés il n'a pas mis d'engrais, dans le deuxième il a mis de la chair musculaire, et dans les autres du sulfate de potasse, du chlorure de potassium, du nitrate de potasse, trois proportions différentes de carbonate de potasse, du chlorure de calcium, du chlorure de magnésium et deux proportions différentes de silicate de potasse.

Les tabacs des deux premiers carrés étaient presque incombustibles; les carrés contenant du sulfate et du nitrate de potasse ont donné des tabacs très-combustibles, ainsi que le carré dans lequel on avait mis la plus forte dose de carbonate de potasse; les carrés qui avaient reçu peu de carbonate de potasse ont donné un tabac combustible; la plus forte dose de silicate de potasse a donné un tabac assez combustible, la dose la moins forte un tabac peu combustible, ainsi que celui du carré qui avait reçu du chlorure de potassium; enfin, ceux qui avaient reçu des chlorures de calcium et de magnésium ont donné un tabac absolument incombustible.

Un résultat assez remarquable est celui qu'offre l'emploi du sulfate de potasse : le tabac était plus riche en alcali que celui des

Digitized by Google

autres carrés et ne contenait pas plus d'acide sulfurique que les autres tabacs; ainsi cet acide avait été éliminé, comme celui du sulfate de chaux dans le plâtrage.

Les douze tabacs récoltés dans ces expériences contenaient une quantité extraordinaire de nicotine; or, le tabac à fumer ne doit pas en contenir plus de 2 à 4 pour 100, autrement il a trop de force. M. Schlœsing compte rechercher, d'après ce résultat, quels sont les moyens pratiques de faire varier par la culture la proportion de cet alcali organique.

Le tabac, dans quelque sol qu'il ait été cultivé, contient toujours, en proportions variables, de la potasse, de la chaux, de la magnésie, de l'ammoniaque, des oxydes de fer et de manganèse et de la nicotine; du chlore, des acides nitrique, sulfurique, phosphorique; et dans l'ordre de leur plus forte proportion les acides organiques malique, citrique, acétique, oxalique, pectique; et de plus des résines jaune et verte, une matière grasse ou de la cire, de la cellulose et une matière azotée, enfin de la silice.

FABRICATION DU TABAC.

La culture du tabac présente des difficultés et de grands soins; le terrain doit être riche, autrement il exige l'emploi de fumiers abondants. On le sème sur couche à la fin de mars, pour repiquer dans le courant du mois de mai, lorsque le plant a acquis assez de force; la plante craint le froid, le vent, le brouillard, et un soleil trop ardent.

On supprime les feuilles inférieures jusqu'à 20 centimètres du sol, et l'on étête la plante, ce qu'on nomme *écimer*, à 70 à 80 centimètres six semaines avant la récolte, et pendant cet espace de temps on ébourgeonne avec soin, à deux reprises.

On reconnaît la maturité des feuilles à ce qu'elles se couvrent de taches jaunes, qu'elles pendent et laissent suinter de la gomme; on les coupe alors, en choisissant un temps sec, on les laisse faner au soleil pendant peu de temps, on les met ensuite en tas pour les porter sous des hangars, et on les y suspend à des perches afin de les laisser sécher par le courant d'air pendant deux jours, opération que l'on nomme *étendage*. La dessiccation même s'achève ainsi pour les tabacs de qualité supérieure; mais pour les autres après l'étendage on les porte dans des séchoirs en planches de 9 mètres de long sur 5 de large, dans lesquels on les expose pendant cinquante-

Digitized by Google

cinq heures à une température progressive produite par six foyers également espacés, puis on cesse de chauffer et on les y laisse suspendues jusqu'au mois de février, époque à laquelle on fait le triage. Si au lieu de couper les feuilles on a coupé les tiges, on en détache les feuilles pour en faire des paquets de dix à douze, qu'on nomme *manoques*, et que l'on met en tas sous des planches que l'on charge ensuite, afin d'exercer une légère pression. Quand les tas s'échauffent on enlève les planches, on sépare les manoques, que l'on bat les unes contre les autres : ce *battage* arrête *la suée*. Les manoques se conservent ainsi longtemps, ce qui permet de ne les mettre en *boucauts* au moyen de presses que selon les besoins.

Les feuilles de tabac subissent quelques préparations différentes selon leur destination, mais il en est une à laquelle toutes sont soumises : on les sépare, on en fait le triage, d'après l'emploi auquel elles sont destinées, et l'on écôte à sec les feuilles des départements du Lot, de Lot-et-Garonne et du Nord, dont les côtes sont très-fortes et ne peuvent être laissées même pour le tabac à priser.

Ce triage fait, on opère les mélanges des diverses espèces pour donner une meilleure qualité; la *mouillade* se fait dans une salle dallée divisée en compartiments, dans lesquels on place les feuilles en piles formées de couches minces, qu'on arrose successivement avec de l'eau salée, à des degrés différents et en quantité variable selon la destination des feuilles. Pour le tabac à priser on humecte les feuilles avec 21 pour 100 de leur poids d'une eau à 12° Baumé, avec 28 pour 100 d'eau à 6° pour le tabac à fumer ou scaferlati. Pour le tabac à mâcher, ou rôles, on met 20 pour 100 et pour les cigares 8 pour 100 d'eau pure. Après le mouillage les feuilles destinées au tabac à fumer sont écôtées, opération qui consiste à enlever une partie de l'épaisseur des côtes.

Le tabac à priser demande de l'arôme et de la force; c'est pourquoi l'on mêle toujours du Virginie avec les tabacs de Hollande, du Lot, et de Lot-et-Garonne, qui lui donnent du montant. Les feuilles sont hachées, au sortir de la mouillade, au moyen de roues verticales parallèles armées de lames tranchantes entre lesquelles elles sont amenées par des cylindres cannelés; on réunit le produit en masses sous la forme de briques de 4 mètres de haut sur 4 à 5 de large et 6 à 7 de profondeur, qui pèsent 50,000 kilogrammes chacune.

La masse commence à fermenter au bout d'un certain temps; la température s'élève graduellement, mais non d'une manière uniforme dans toute la masse, et pas au même degré dans toutes les

Digitized by Google

masses. Elle varie selon la nature des mélanges; avec les bons tabacs indigènes, et surtout avec le Virginie, la fermentation est plus rapide; il en est de même pendant l'été : la température varie de + 60 à + 75°; elle est quelquefois assez forte pour déterminer une sorte de carbonisation, ce que les ouvriers appellent *rôti*, tandis que quand la masse a seulement fermenté en noir ils lui donnent le nom de *bouilli*. On évite autant que possible d'avoir le rôti, qui se produit surtout lorsque les tassements causent des fentes, qu'il faut avoir soin de boucher avec du tabac.

Pendant la fermentation il se produit beaucoup d'acide acétique, d'ammoniaque et d'autres composés qui n'ont pas été examinés. Au bout de six mois la température diminue : on démolit la brique, et l'on procède au râpage dans des moulins coniques, dont les uns dégrossissent, les autres font le râpé fin. De ces derniers moulins le tabac tombe sur une toile sans fin qui le conduit à un réservoir, et de là par une noria sur un plan incliné par lequel il est distribué sur des tamis à mouvement circulaire pour séparer le fin. Ce qui ne passe pas est renvoyé aux moulins.

Le tabac est alors nommé râpé sec, il est jaunâtre; on le mouille avec de l'eau salée, on le tamise pour rendre la mouillade uniforme : il prend ainsi 38 pour 100 d'eau, et se nomme *râpé parfait;* on le met dans des caisses en bois de chêne, pour l'y laisser fermenter de nouveau; la température ne s'élève pas au delà de + 55°. La fermentation est terminée au bout de dix mois environ : on verse alors le tabac dans une grande salle dont le plancher et les murs sont garnis de bois, et qui en contient 350,000 kilogrammes; après six semaines on le tamise de nouveau, et on le met en baril.

Pendant la fermentation la quantité d'acide acétique augmente : dans les tabacs ayant subi une manutention complète la proportion en est deux fois et demie celle du tabac naturel; cependant, il offre une réaction alcaline, ce qui tient, ainsi que l'a constaté M. Schlœsing, à la diminution des acides malique, citrique et pectique, qui ont été détruits en partie.

Le tabac à fumer est haché en lanières de un à deux millimètres au moyen d'un couteau qui se meut dans des glissières verticales, et qui est mis en mouvement par une bielle et un axe coudé : le tabac est placé entre deux toiles sans fin posées sur les rouleaux. Ces toiles se rapprochent en avançant vers le couteau pour y conduire le tabac.

Quand le tabac est haché, on le torréfie en le posant sur un système de cylindres de cuivre juxtaposés formant table dans lesquels

Digitized by Google

on fait circuler de la vapeur à + 120°. On remue sans interruption pendant vingt minutes; ce temps suffit pour lui enlever l'excès d'humidité et le *piler*, ce qui ne se fait pas à la dessiccation à l'air libre. A la fabrique de Strasbourg la torréfaction s'opère dans une vis d'Archimède horizontale dans laquelle on a disposé convenablement des fourchettes en fer; on lui imprime un mouvement lent, par une des extrémités on fait entrer le tabac que le mouvement y fait circuler, par l'autre extrémité on fait entrer un courant d'air chaud; cette disposition est préférable aux tables fournies de tuyaux.

Après la torréfaction le tabac est étendu sur des claies disposées dans un séchoir à air libre, dont la température est entretenue à + 22°, puis il est mis en paquets. Le tabac à fumer ordinaire est fabriqué avec des mélanges de tabacs de diverses provenances.

La fabrication des cigares est une opération purement mécanique ainsi que celle des rôles; pour les cigares on prend des feuilles de bonne qualité sans faire attention à la taille et à l'apparence, tandis que pour les rôles il est nécessaire qu'elles soient aussi grandes que possible.

SPARTÉINE, $C^{16} H^{13} N$.

La spartéine a été trouvée par M. Stenhouse, dans le *spartium scoparium*: c'est un liquide huileux, incolore, épais, plus pesant que l'eau; son odeur ressemble à celle de l'aniline, mais est faible; sa saveur est très-amère; elle brunit peu à peu au contact de l'air; elle bout à + 287°, et distille sans décomposition; cependant, elle jaunit un peu, à moins que l'on ne fasse passer un courant de gaz hydrogène sec dans l'appareil; elle est peu soluble dans l'eau; elle est narcotique et vénéneuse.

Le brome altère la spartéine, avec production de chaleur, et la transforme en une matière résineuse.

L'acide nitrique bouillant décompose la spartéine, et le produit traité par le chlorure de chaux donne de la chloropicrine; la potasse en dégage à chaud un alcali volatil.

L'acide chlorhydrique étendu la dissout, mais l'acide fumant et bouillant la décompose: le produit répand une odeur de souris. Le chlorhydrate est très-soluble, incristallisable; le chloroplatinate est jaune, pulvérulent: en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique

Digitized by Google

on peut le faire cristalliser; l'eau et l'alcool bouillants le décomposent.

Pour obtenir la spartéine on fait une décoction de la plante, on la passe bouillante à travers une toile; par le refroidissement elle forme une gelée, brun verdâtre, contenant une grande quantité d'une matière colorante jaune nommée *scoparine*, de la chlorophylle et la spartéine. On fait bouillir cette gelée avec un peu d'eau contenant de l'acide chlorhydrique; par le refroidissement la scoparine et la chlorophylle se précipitent de nouveau, l'eau retient du chlorhydrate de spartéine; on passe sur un linge fin, on concentre, on ajoute à l'extrait acide un excès de soude caustique, et l'on distille jusqu'à ce que le produit qui passe n'ait plus de saveur amère. On ajoute à la liqueur distillée du chlorure de sodium, qui sépare la spartéine, qu'on décante et rectifie à plusieurs reprises. Sa composition calculée est :

Carbone.	77,2
Hydrogène.	10,5
Azote.	12,3
	100,0

On connaît un certain nombre d'autres alcalis organiques, mais jusqu'ici ils n'ont pas été assez examinés ou sont trop peu importants pour que nous les citions.

ALCALOÏDES ARTIFICIELS.

Nous avons déjà donné l'histoire de quelques-uns de ces alcalis organiques, qui se produisent dans quelques circonstances, comme l'aniline, que l'on peut obtenir par différents procédés et que l'on trouve dans les produits distillés de l'huile de goudron de houille; cette base se prête plus qu'aucune autre aux phénomènes de substitution, et peut ainsi produire un grand nombre de composés, dont les uns sont de véritables alcaloïdes, souvent très-énergiques et très-complexes, des acides, enfin des composés qu'on nomme *aniles* et que l'on peut considérer comme des nitriles, dont nous avons énuméré les plus importants. Quelques-uns peuvent être obtenus par des réactions sur des produits retirés de végétaux et n'ayant eux-mêmes aucune propriété alcaline; ainsi, au moyen de l'essence de moutarde on obtient la *thiosinnamminе*, la *sinapoline*. L'ammoniaque en agissant sur quelques essences donne une

Digitized by Google

série de composés qu'on nomme *hydramides*, et qui traités par une dissolution de potasse produisent des alcalis volatils.

La potasse en agissant sur certains éthers cyaniques a donné à M. Würtz une série d'alcaloïdes qu'il a nommés *méthyliaque, éthyliaque, amyliaque,* et que d'autres chimistes désignent par les noms de *méthylammine, éthylammine,* etc.; alcaloïdes qui étaient obtenus presque en même temps par M. Hoffmann au moyen d'autres procédés, dont nous parlerons plus loin.

Les résultats de M. Hoffmann montrent que dans ces réactions on obtient des produits qui peuvent être considérés comme des dérivés de l'ammoniaque, par substitution de radicaux complexes remplaçant un ou deux des trois équivalents d'hydrogène, ou même en éliminant les trois équivalents; de plus chacun de ces équivalents d'hydrogène peut être remplacé par un radical différent, et tous ces composés correspondent à l'ammoniaque; enfin, quand on fait agir l'iodure d'amyle sur une combinaison dans laquelle l'hydrogène est entièrement remplacé par le méthyle, l'éthyle, le butyle, ou deux de ces trois corps et même par les trois, etc., on arrive à un composé qui correspond à l'ammonium et qui est en combinaison avec l'iode. On a donc pour ce composé la formule :

$$I \left\{ \begin{array}{l} C^2 H^3 \\ C^4 H^5 \\ C^8 H^9 \\ C^{10} H^{11} \end{array} \right\} N$$

Les hydrogènes phosphoré, arsenié, antimonié, qui sont constitués comme l'ammoniaque, peuvent subir les mêmes transformations et produire ainsi des séries de bases phosphorées, arseniées, antimoniées. Les bases phosphorées obtenues d'abord par M. Paul Thenard ont leurs trois équivalents d'hydrogène remplacés par trois équivalents de méthyle ou d'éthyle, et leurs formules sont $P (C^2 H^3)^3$ et $P (C^4 H^5)^3$. M. Hoffmann, qui a fait des recherches habiles sur toutes ces combinaisons, les obtient par des procédés beaucoup plus simples, au moyen des zinc-méthyle et zinc-éthyle. M. Hoffmann est parvenu avec M. Cahours à obtenir au moyen de iodures de méthyle, d'éthyle, etc., une combinaison phosphorée correspondant à l'ammonium. Ces combinaisons à l'état d'iodures ont des formules comme $P (C^4 H^5)^4$, I, qui est celle résultant de l'action de l'éther iodhydrique, et que ces chimistes nomment iodure de *tétraphosphéthylium :* ce composé traité par l'oxyde d'argent récemment pré-

Digitized by Google

cipité donne une base hydratée, dont la formule devient $P(C^4H^5)^4O, HO$, et qui jouit d'une alcalinité aussi énergique que celle de la potasse.

Les combinaisons arsenicales correspondent à l'amidogène, à l'ammoniaque et à l'ammonium. On obtient donc $As(C^4H^5)^2$, $As(C^4H^5)^3$, $As(C^4H^5)^4$, qui est à l'état d'iodure et donne de même par l'oxyde d'argent une base oxydée hydratée très-alcaline.

L'antimoine donne les combinaisons, $Sb(C^4H^5)^3$ et $Sb(C^4H^5)^4$. Le premier de ces composés peut former des combinaisons avec 2 équivalents d'oxygène, de soufre, de chlore, etc., et la combinaison oxygénée peut former des sels en se combinant à son tour avec 2 équivalents d'acide sulfurique ou d'acide nitrique.

ALCALOÏDES MÉTHYLIQUES.

MÉTHYLAMMINE, MÉTHYLIAQUE, MÉTHYLAMMONIAQUE.

La méthylammine a pour formule C^2H^5N ou $NH^2(C^2H^3)$, un équivalent de méthyle en remplaçant un d'hydrogène. C'est un gaz coërcible à quelques degrés au-dessous de 0°, en un liquide incolore, très-mobile; il a une odeur ammoniale qui se rapproche de celle de la marée qui n'est pas fraîche; ce gaz est plus soluble que tous les autres : l'eau en dissout 1150 fois son volume à + 12°,5.

Ce gaz est très-alcalin, et répand des fumées blanches au contact des vapeurs d'acide chlorhydrique; les deux gaz se combinent à volumes égaux et donnent un sel blanc pareil au sel ammoniac et déliquescent; il se combine de même avec le gaz acide carbonique sec. Par ces caractères il ressemble entièrement à l'ammoniaque, mais il en diffère par sa facile inflammabilité : il brûle avec une flamme jaunâtre. Quand on le fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, la chaleur le décompose en donnant du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'hydrogène, de l'acide cyanhydrique et du gaz des marais ou hydrure de méthyle. La dissolution aqueuse de méthylammine a la même odeur que le gaz; elle est extrêmement caustique; le gaz se dégage par l'ébullition. La méthylammine se comporte en général comme l'ammoniaque avec les dissolutions métalliques; cependant elle ne donne pas de composé fulminant

Digitized by Google

avec l'oxyde d'argent, et elle dissout le précipité qu'elle forme d'abord dans la dissolution de chlorure d'or. Il est probable que souvent ce composé a été confondu avec l'ammoniaque. Le chlore la décompose en produisant un chlorhydrate et un composé huileux, probablement un corps analogue au chlorure d'azote, mais qui ne détonne pas comme ce dernier corps. L'iode donne avec elle une poudre rouge grenat, qui n'est pas fulminante comme l'iodure d'azote.

Les sels de méthylammine ont la plus grande ressemblance avec ceux d'ammoniaque; ils sont très-solubles, cristallisables, quelquefois déliquescents. Le chlorhydrate se combine avec les proto- et bichlorure de platine : le premier s'obtient en mêlant les deux sels en dissolutions concentrées : il se dépose en poudre vert de chrome qui correspond au sel vert de Magnus (chloroplatinite de diplatilammine); le second est jaune pulvérulent, soluble dans l'eau bouillante, qui par le refroidissement l'abandonne en écailles jaune d'or ; il est insoluble dans l'alcool.

On obtient la méthylammine de plusieurs manières. M. Würtz l'a découverte en traitant les éthers méthylcyanique et méthylcyanurique par l'hydrate de potasse fondu; on peut remplacer ces éthers par la caféine, la codéine ou la morphine.

M. Hoffmann traite l'éther méthyliodhydrique ou méthylbromhydrique par l'ammoniaque en dissolution alcoolique, dans un tube scellé à la lampe et chauffé à + 100° au bain-marie; c'est cette disposition que l'habile chimiste a adoptée pour les nombreuses recherches auxquelles il s'est livré; son bain-marie est recouvert d'une plaque percée de trous par lesquels passent les extrémités supérieures des tubes, qui peuvent être chauffés en grand nombre à la fois.

DIMÉTHYLAMMINE, $C^4 H^7 N$ ou $N H, (C^2 H^3)^2$.

La diméthylammine s'obtient à l'état d'iodure ou de bromure en petite quantité dans la réaction de l'alcool ammoniacal sur les éthers méthyliodhydrique ou bromhydrique. On l'obtient seule en traitant la méthylammine par le même éther. On peut la dégager en la chauffant avec de la chaux vive.

Digitized by Google

TRIMÉTHYLAMMINE, $C^6 H^9 N$ ou $N, (C^2 H^3)^3$.

Quand on traite la diméthylammine par une nouvelle quantité des mêmes éthers, on obtient la triméthylammine à l'état d'iodure ou de bromure ; on peut la mettre en liberté en chauffant ces composés avec de la potasse caustique : le produit distillé contient toujours une petite quantité d'ammoniaque ; elle a une forte odeur de marée avancée : cette base existe en assez grande quantité dans la saumure de harengs : c'est elle qui donne à la vulvaire son odeur fétide. L'alcali que l'on obtient en distillant le seigle ergoté avec de la potasse est aussi probablement de la triméthylammine.

Les acides se combinent facilement avec cette base : les sels ont tous une odeur de harengs ; son sulfate forme avec le sulfate d'alumine un alun qui donne de gros cristaux octaédriques, contenant comme les autres aluns 24 équivalents d'eau de cristallisation.

La triméthylammine forme avec l'éther méthyliodhydrique un iodure de triméthyl ou tétraméthylammonium, $C^8, H^{12} N I$ ou $N, (C^2 H^3)^4, I$, qui se prend en une masse cristalline : cet iodure traité par l'oxyde d'argent donne l'hydrate d'oxyde de tetraméthylammonium, $N (C^2 H^3)^4 O, HO$.

ALCALOÏDES ÉTHYLIQUES.

Les combinaisons alcalines éthyliques correspondent à celles du méthyle ; ainsi on a de même l'éthylammine, la diéthylammine, la triéthylammine et le tétréthylammonium.

ÉTHYLAMMINE, ÉTHYLIAQUE, ÉTHYLAMMONIAQUE, $C^4 H^7 N$ ou $N H^2 C^4 H^5$.

L'éthylammine est un liquide incolore, mobile, dont la densité est de 0,8964 à + 8°, qui bout à + 18° 7, et a une odeur fortement ammoniacale ; l'éthylammine est extrêmement caustique : elle produit une forte inflammation sur la langue ; elle est inflammable et brûle avec une flamme jaunâtre.

L'éthylammine est soluble en toutes proportions dans l'eau, en produisant beaucoup de chaleur ; cette dissolution, visqueuse quand elle est concentrée, est très-alcaline, et sous ce rapport

Digitized by Google

elle peut être comparée à la potasse; elle neutralise parfaitement les plus forts acides. Quand on la verse par gouttes dans l'acide sulfurique ou tout autre acide puissant et concentré, il se produit le même bruit que celui qu'on entend quand on plonge dans l'eau un fer rougi au feu; quand on approche de l'éthylammine une baguette trempée dans de l'acide chlorhydrique, il se répand des fumées épaisses et blanches.

Le chlore réagit sur l'éthylammine en donnant du chlorhydrate d'éthylammine et de l'éthylammine bichlorée, $C^4 H^5 Cl^2 N$. Le brome et l'iode donnent des résultats semblables.

La dissolution d'éthylammine se comporte généralement comme celle d'ammoniaque avec les dissolutions métalliques, mais elle en diffère en ce qu'après avoir précipité l'alumine elle la dissout, si l'on en met un excès, et en ce que le précipité qu'elle forme dans les sels de nickel n'est pas soluble dans un excès de ce réactif.

L'éthylammine forme des sels incolores, généralement solubles dans l'eau et l'alcool; le chlorhydrate cristallise en lames fusibles à + 76° : par le refroidissement le sel se prend en une masse cristalline; chauffé plus fortement, il bout à + 320° : si on le laisse refroidir il forme alors une masse non cristalline qui ne fond plus qu'à + 260°. Le chlorhydrate est soluble dans l'eau et l'alcool. On l'obtient directement; sa formule est $C^4 H^7 N, HCl$. Il se combine avec les deux chlorures de platine : les produits correspondent au sel vert de Magnus et au sel de Reiset.

Le nitrate cristallise en petites lames; il est soluble dans l'eau et l'alcool; il est déliquescent. Le sulfate est déliquescent aussi; soluble dans l'eau et l'alcool, il ne cristallise pas : si l'on évapore sa dissolution, elle devient gommeuse. Sa solubilité dans l'alcool donne le moyen de le séparer des sulfates d'ammoniaque et de méthylammine. L'acétate est cristallisable, déliquescent.

Le dibromure d'éthylène attaque facilement l'éthylammine à la température ordinaire; les produits sont variables, mais ils renferment toujours deux bromures qui correspondent aux sels dérivés de l'aniline ou phénylammine. L'un a pour formule $C^{12} H^{18} N^2 Br^2$; il donne une base cristallisable caustique ayant l'odeur d'ammoniaque, et ressemble à l'acide stéarique; sa formule est $C^{12} H^{18} N^2 O^2$: c'est l'oxyde d'un métal diatomique qu'on nomme *éthylène diéthyldiammonium*. Le second donne une base liquide visqueuse, qui bout à + 185°; la formule de son bromure est $C^{16} H^{20} N^2 Br^2$ et l'oxyde $C^{16} H^{20} N^2 O^2$.

Digitized by Google

On obtient l'éthylammine en distillant les éthers cyanique et cyanurique avec de la potasse : on recueille les vapeurs dans de l'acide chlorhydrique pour faire ensuite cristalliser le chlorhydrate, que l'on décompose par la potasse, en ayant soin d'entourer le récipient d'un mélange réfrigérant. On obtient aussi l'éthylammine en mêlant de l'éther bromhydrique avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, qui donne du bromhydrate d'éthylammine. M. Goessman (*Ann. der. Chem. u Pharm.*, t. XCI, p. 123) indique enfin le procédé suivant : On distille un mélange d'alcool, de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, et l'on ajoute au produit brut du bisulfite d'ammoniaque ; on évapore à siccité, l'on mêle avec de la chaux, et l'on distille.

DIÉTHYLAMMINE, $C^8 H^{11} N$.

La diéthylammine est un liquide très-volatil, qui bout à + 57°, est inflammable, très-soluble dans l'eau, et très-fortement alcalin. Sa vapeur se combine immédiatement avec le gaz chlorhydrique, en donnant des fumées blanches, qui sont du chlorhydrate de diéthylammine soluble, cristallisable, produisant avec le chlorure de platine un sel double, qui cristallise en grains d'un rouge orangé.

La diéthylammine se forme quand on chauffe un mélange d'éthylammine et d'éther bromhydrique ; en laissant refroidir il se dépose des cristaux aciculaires de bromhydrate de diéthylammine, que l'on décompose en le distillant avec de l'hydrate de potasse ; on refroidit le récipient avec de la glace.

TRIÉTHYLAMMINE, $C^{12} H^{15} N$.

La triéthylammine est un liquide incolore, très-volatil, qui distille à une température inférieure à + 100°, moins inflammable que la diéthylammine ; la triéthylammine est soluble dans l'eau, mais en moindre quantité que la diéthylammine ; elle est très-alcaline ; elle forme avec les acides des sels parfaitement cristallisables. Le chloroplatinate abandonné à l'évaporation spontanée donne de beaux rhomboèdres, d'une couleur orangée, ressemblant au bichromate de potasse.

On obtient la triéthylammine au moyen d'un mélange de diéthyl-

Digitized by Google

ammine et d'éther bromhydrique, que l'on introduit dans un tube scellé à la lampe, afin de chauffer au bain-marie : le liquide se prend bientôt en une masse de cristaux de bromhydrate de triéthylammine, dont on retire cette base en le distillant avec de la potasse et en refroidissant le récipient.

TÉTRÉTHYLAMMONIUM, $C^{16} H^{20} N$.

On ne connaît pas plus ce composé que l'ammonium, auquel il correspond, mais on obtient l'hydrate de son oxyde, dont la formule est $C^{16} H^{20} N O, HO$; son iodure, dont la formule est $C^{16} H^{20} N, I$.

L'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium s'obtient seulement en dissolution; cette dissolution, qui est d'une saveur amère et caustique, a une odeur de lessive comme celles de potasse et de soude, et produit sur la peau le même effet que les dissolutions de ces alcalis; elle a une réaction presque aussi alcaline, elle saponifie les huiles, elle dégage l'ammoniaque de ses sels; enfin elle se comporte avec les sels métalliques exactement de la même manière que les alcalis fixes, comme on peut le voir par le tableau suivant :

Sels	Précipités
de baryte	blanc, insoluble dans un excès.
strontiane	
chaux	
magnésie	
d'alumine	blanc, gélatineux, soluble dans un excès.
de chrome	verdâtre, de sesquioxyde, insoluble dans un excès.
nickel	vert pomme, insoluble dans un excès.
cobalt	rougeâtre, insoluble dans un excès.
manganèse	blanc, —
protoxyde de fer	vert, —
sesquioxyde de fer	brun, —
zinc	blanc, soluble dans un excès.
plomb	
antimoine	
argent	brun, insoluble dans un excès.
oxydule de mercure	
oxyde de mercure	rouge, devenant jaune par un excès.
cuivre	bleu, norcit par l'ébullition.
cadmium	blanc, insoluble dans un excès.
bismuth	
or	jaune, sel double.
platine	

Digitized by Google

La dissolution aqueuse d'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium ne s'altère pas quand on la fait bouillir, elle se décompose seulement quand elle est évaporée presque à siccité; par une concentration convenable la dissolution donne après quelques jours de repos des cristaux aciculaires, mais il faut la préserver du contact de l'air, parce que la liqueur absorbe l'acide carbonique: les cristaux sont très-déliquescents.

Quand on distille la dissolution très-concentrée de ce composé, on obtient de la triéthylammine, du gaz oléfiant et de l'eau.

Le chlore, le brome et l'iode changent le tétréthylammonium en composés alcalins dérivés par substitution; les combinaisons bromée et iodée sont très-belles.

L'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium se combine directement avec les acides, et produit des sels presque toujours cristallisables, très-solubles et souvent déliquescents. L'acide cyanique exercè une action particulière; il produit un composé cristallin, qui est la *tétréthylurée*.

L'iodure de tétréthylammonium est le point de départ pour obtenir l'hydrate d'oxyde et les sels de ce composé : il donne de gros cristaux solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther et dans les dissolutions alcalines.

On obtient l'iodure de tétréthylammonium en traitant la triéthylammine par l'éther iodhydrique parfaitement secs tous les deux: on laisse agir à la température ordinaire : après un certain temps la liqueur est prise en masse; pour purifier le produit on le fait cristalliser dans l'eau.

Cet iodure traité par l'oxyde d'argent récemment précipité donne de l'iodure d'argent, qui se précipite, et l'oxyde de tétréthylammonium, qui reste en dissolution ; on chauffe légèrement, et l'on filtre.

Cet iodure traité par des dissolutions des divers sels d'argent donne de même de l'iodure d'argent insoluble, et le sel de tétréthylammonium correspondant au sel d'argent employé.

MÉTHYLTRIÉTHYLAMMONIUM.

M. Hofmann en mêlant de la triéthylammine avec de l'éther méthyliodhydrique a obtenu un iodure de *méthyltriéthylammonium* cristallisable, donnant quand on le traite par l'oxyde d'argent un hydrate d'oxyde de méthyltriéthylammonium, qui a les mêmes propriétés que celui de tétréthylammonium.

Digitized by Google

AMYLAMMINE, AMYLAMMONIAQUE, AMYLIAQUE, $C^{10}H^{13}N$.

L'amylammine est liquide, très-fluide, incolore; son odeur tient de celles de l'ammoniaque et des éthers amyliques; sa saveur est très-caustique; sa densité est de 0,75 à + 18°; elle bout à + 95°; elle brûle avec une flamme lumineuse, qui finit par devenir livide sur les bords; elle absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air et donne un carbonate cristallin.

L'amylammine est soluble en toutes proportions dans l'eau; cette dissolution précipite les sels métalliques.

Le brome en réagissant sur l'amylammine donne du bromhydrate d'amylammine, qui reste en dissolution, et de l'amylammine bromée, qui se dépose en gouttelettes insolubles.

Les acides se combinent directement avec l'amylammine, et donnent des sels solubles cristallisables. Le chlorhydrate est gras au toucher; versé dans une dissolution chaude de nitrite de potasse, du gaz azote se dégage, il distille du nitrite d'amyle, et il se dépose des cristaux lamelleux fusibles, d'un aspect gras.

Le sulfure de carbone produit avec l'amylammine un composé cristallin dont la formule est $C^{12}H^{13}NS^4$; c'est ou de la thialdine ou un isomère de ce composé.

On obtient l'amylammine en traitant l'éther amylcyanique par la potasse caustique, ou bien en chauffant à + 250° en vase clos un mélange d'amylsulfate de chaux et d'alcool ammoniacal.

DIAMYLAMMINE, $C^{20}H^{23}N$.

La diamylammine est un liquide huileux, dont l'odeur est celle de l'amylammine, mais aromatique; sa saveur est très-âcre. La diamylammine est plus légère que l'eau, dans laquelle elle est peu soluble; elle bout à + 170°.

La diamylammine se combine avec les acides, en produisant des sels peu solubles dans l'eau froide, cristallisables par le refroidissement de leurs dissolutions bouillantes.

On l'obtient en chauffant à + 100° un mélange d'amylammine et d'éther amylbromhydrique; la liqueur se prend en une masse cristalline de bromhydrate de diamylammine, dont on extrait cette base en distillant avec de la potasse.

Digitized by Google

TRIAMYLAMMINE, $C^{30} H^{33} N$.

La triamylammine est un liquide ressemblant à la diamylammine. Elle bout à + 257°; elle forme des sels. Le chlorhydrate s'obtient en une masse cristalline nacrée. On obtient la triamylammine en même temps que la diamylammine.

TÉTRAMYLAMMONIUM.

Le tétramylammonium forme des combinaisons cristallisables avec les corps halogènes; avec l'oxygène il produit un oxyde que l'on obtient à l'état d'hydrate, et dont la formule est $C^{40} H^{44} NO^2$, HO; c'est un liquide huileux, qui quand on le concentre fortement est susceptible de se solidifier en donnant de longs cristaux peu déliquescents, qui attirent à la longue l'acide carbonique de l'air: les cristaux contiennent de l'eau de cristallisation, dans laquelle ils fondent quand on les chauffe; en évaporant on obtient une masse visqueuse, transparente, qui est l'hydrate; dans cet état il est déliquescent : à la distillation sèche à quelques degrés au-dessus de 100° il donne de la triamylammine, de l'amylène et de l'eau.

On obtient cet hydrate en faisant bouillir pendant plusieurs jours un mélange de triamylammine et d'éther amyliodhydrique, ce qui donne des cristaux d'iodure de tétramylammonium; on fait égoutter les cristaux, on distille sans addition pour chasser l'excès d'éther amyliodhydrique, puis on ajoute un peu de potasse pour dégager l'ammoniaque et l'amylammoniaque. L'iodure de tétramylammonium reste sous forme d'une huile qui se solidifie par le refroidissement et ressemble à la stéarine. Pour en obtenir l'oxyde de tétramylammonium on fait bouillir cet iodure avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, on ajoute de la potasse en dissolution au liquide amer produit; l'hydrate de tétramylammonium vient à la surface.

Le tétramylammonium forme des sels qui cristallisent bien; le chlorure est déliquescent, l'iodure est peu soluble.

M. Hofmann a obtenu la *méthyléthylamylammine*, la *diéthylamylammine*, le *méthyldiéthylamylammonium*, etc.

M. Hofmann a nommé *éthylène phénylammine* un composé alcalin découvert par Natanson en traitant l'aniline par la liqueur des Hollandais bromée; cette expérience a été reprise par M. Hofmann :

Digitized by Google

pendant l'opération il se forme trois produits, dont le plus abondant donne de beaux cristaux blancs, inodores, insipides, un peu solubles dans l'alcool bouillant, très-solubles dans l'éther, fusibles à + 148° et distillant à + 300° en se décomposant en partie, dont la formule est :

$$C^{16} H^{9} N \text{ ou } \left.\begin{matrix} C^{4} H^{3} \\ C^{12} H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} N;$$

puis l'éthylène phénylammine, $C^{32} H^{18} N^{2}$, et une base insoluble, $C^{48} H^{27} N^{3}$.

L'aniline, dont nous avons parlé, est une base qui est du même genre que toutes celles que nous venons de décrire et qui dans cette série prendrait le nom de *phénylammine* ou *phényliaque* ou *phénylammoniaque*.

Quand on fait bouillir le dibromure d'éthylène avec un grand excès d'aniline ou phénylammine, au bout d'une demi-heure le mélange se prend en une masse qui traitée par l'eau se sépare en bromure de phénylammonium restant en dissolution et en une masse résineuse un peu molle, qui est nommée *diphényldiammine monoéthylénique* par M. Hofmann. La purification de ce composé s'opère en le transformant en chlorure, qui est très-peu soluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui permet de le purifier par cristallisation, puis on le décompose par la potasse. La diphényldiammine monoéthylénique se sépare alors sous la forme d'une huile qui ne tarde pas à se solidifier : sa formule est $C^{28} H^{16} N^{2}$.

M. Cloëz en faisant réagir l'ammoniaque sur le dibromure d'éthylène a obtenu des bases qu'il a considérées comme monoatomiques ; M. Hofmann en reprenant ce travail les regarde comme diatomiques. M. Cloëz nomme la première *forménammide*, et M. Hofmann *éthylène diammine*, dont la formule est $C^{4} H^{8} N^{2}$; la seconde est la *diéthylène diammine* : elle a pour formule $C^{8} H^{10} N^{2}$; la troisième est la *triéthylène diammine*, qui est représentée par $C^{12} H^{12} N^{2}$.

L'éthylène diammine forme un hydrate à 2 équivalents d'eau, qui par la chaleur donne la base anhydre et de la vapeur d'eau, dont l'équivalent est représenté par 4 volumes de vapeur, et les 2 équivalents d'eau occupent de même 4 volumes, ce qui explique comment la base hydratée a donné 8 volumes en tout. C'est une base diatomique ainsi que les deux autres, et elle se combine avec 2 équivalents de corps alagène.

Digitized by Google

Ces bases sont les ammoniaques du glycol, comme les bases éthyliques sont celles de l'alcool vinique.

BASES PHOSPHORÉES ET ARSENIÉES.

L'analogie que les hydrogènes phosphoré et arsenié présentent avec l'ammoniaque pouvait faire prévoir qu'on obtiendrait des combinaisons correspondant aux méthylammine, éthylammine, etc.... M. Paul Thenard avait obtenu il y a déjà longtemps des composés de ce genre, du même ordre que la triméthylammine et la triéthylammine, en faisant passer des éthers méthyl et éthylchlorhydrique sur du phosphure de chaux porté au rouge sombre; composés dont les formules brutes, $C^6 H^9 P$ et $C^{12} H^{15} P$, représentent l'hydrogène phosphoré dans lequel les trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par trois de méthyle et d'éthyle et de l'hydrogène arsenié dans lequel les mêmes substitutions se retrouvent, de sorte qu'on a les formules $C^6 H^9 As$ et $C^{12} H^{15} As$. M. Hofmann, auquel on doit de si belles recherches sur tous ces composés, donne à ceux qui sont phosphorés les noms de *méthylphosphine*, *éthylphosphine*, et celles *à arsenic*, méthylarsine, etc... Ces produits donnent des radicaux analogues aux méthylammonium, éthylammonium, etc., qu'on nomme *méthylphosphonium*, etc., et qui s'obtiennent à l'état d'iodure comme les composés analogues, tels que le tétréthylammonium, puis à l'état d'oxydes hydratés au moyen de l'oxyde d'argent. On obtient ainsi l'iodure de tétraphosphéthylium, $C^{16} H^{20} P, I$ ou $(C^4 H^5)^4 P, I$ puis $(C^4 H^5)^4 O, HO$, qui est aussi fortement alcalin que la potasse et se comporte comme elle avec les dissolutions métalliques.

La triméthylphosphine est un liquide incolore, dont l'odeur ammoniacale est en même temps alliacée; elle a une saveur âcre et amère, bout à + 42°, brûle avec explosion quand on la verse dans un flacon d'oxygène pur, ramène au bleu le tournesol rougi et sature les acides en produisant des sels cristallisables décomposables par les alcalis et les bases alcalinoterreuses.

Les éthers méthyl, éthyl et amyliodhydriques se combinent avec la triméthylphosphine, en produisant de la chaleur; les produits sont de beaux cristaux. Mise en contact avec l'oxyde de mercure, la triméthylphosphine le réduit et donne un produit qui se sublime en aiguilles blanches.

La triéthylphosphine est un liquide d'une odeur alliacée particu-

Digitized by Google

lière, qui bout à + 128°, ramène au bleu le tournesol rougi, et forme avec les acides des combinaisons cristallisables. L'éther iodhydrique produit l'iodure de *tétréthylphosphonium*, $P(C^4H^5)^4I$; l'oxyde d'argent le change en hydrate d'oxyde, qui se comporte comme la potasse. Si au lieu d'oxyde d'argent on se sert d'un sel de ce métal, on obtient aussi de l'iodure d'argent et un sel d'oxyde de tétréthylphosphonium.

Les combinaisons arsenicales que M. Hofmann nomme *éthylarsine* correspondent à l'amidogène, à l'ammoniaque et à l'ammonium, et sont représentées par les formules $As(C^4H^5)^2$, $As(C^4H^5)^3$ et $As(C^4H^5)^4$: elles ont été étudiées ainsi que les précédentes par MM. Hofmann et Cahours. La *triéthylarsine*, $As(C^4H^5)^3$ ou $C^{12}H^{15}As$, est la plus importante de ces trois combinaisons : c'est un liquide incolore, très-réfringent, dont l'odeur ressemble à celle de l'hydrogène arsenié. La densité de la triéthylarsine est de 1,151 ; elle bout à + 180° ; la densité de sa vapeur est de 5,62 ; elle fume à l'air sans s'y enflammer, à moins qu'on ne la chauffe : on ne peut donc conserver la triéthylarsine qu'à l'abri du contact de l'air ; elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. L'iode et le soufre agissent sur ces dissolutions en se combinant avec la triéthylarsine ; les produits sont solides.

L'acide nitrique fumant oxyde la triéthylarsine avec ignition; quand il est étendu d'eau l'action est moins vive : il se dégage du bioxyde d'azote, il reste du nitrate de triéthylarsine ; avec l'acide sulfurique il se dégage de l'acide sulfureux, et il reste un sulfate du même corps.

L'éther iodhydrique la change en une masse cristalline, soluble dans l'eau et l'alcool, cristallisable en aiguilles blanches, qui sont l'iodure de *tétréthylarsinium*, $As(C^4H^5)^4I$; il est changé en hydrate d'oxyde par l'oxyde d'argent : ce composé est soluble dans l'eau, très-alcalin, absorbant l'eau et l'acide carbonique de l'air, cristallisable, chassant l'ammoniaque de ses combinaisons, et se comportant comme la potasse.

Les méthylphosphine, éthylphosphine et éthylarsine s'obtiennent de la même manière, en faisant agir le chlorure de phosphore ou le trichlorure d'arsenic sur le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle.

$$3(C^2H^3Zn) + PCl^3 = 3ZnCl + P(C^2H^3)^3$$
$$3(C^4H^5Zn) + PCl^3 = 3ZnCl + P(C^4H^5)^3$$
$$3(C^4H^5Zn) + AsCl^3 = 3ZnCl + As(C^4H^5)^3.$$

Les réactions de l'éther iodhydrique sur ces composés pour obtenir

Digitized by Google

les tétréthylphosphonium et tétréthylarsenium ont été assez indiquées précédemment pour qu'il ne soit pas nécessaire de les répéter.

L'antimoine produit des combinaisons du même genre, c'est-à-dire de l'éthylstibine, $Sb(C^4H^5)^3$, ou stibtriéthyle, qui peut former un oxyde, des chlorure, bromure, iodure, sulfure et des oxysels.

L'éthylstibine est un liquide très-fluide, incolore, très-réfringent; son odeur est désagréable, il sent l'ognon. Sa densité est de 1,324, il bout à +158°; la densité de sa vapeur est de 7,44. Exposé à l'air, il répand des fumées blanches, épaisses, puis il s'enflamme et brûle avec une flamme blanche. L'acide nitrique l'attaque en dégageant des vapeurs nitreuses; par l'évaporation on prépare des cristaux rhomboédriques de nitrate d'oxyde d'éthylstibium.

On obtient l'éthylstibine en faisant réagir l'éther iodhydrique sur un alliage de potassium et d'antimoine qu'on obtient en chauffant à une température élevée un mélange intime de 4 parties d'antimoine et de 5 de crème de tartre.

M. Hofmann a montré qu'en faisant réagir l'ammoniaque et les monammines sur le bromure de triéthylphosphonium brométhylique on le transformait en combinaisons de phosphammonium; cet éminent chimiste en a conclu la probabilité de réactions semblables avec les monarsines; ce que les expériences ont confirmé (*Comptes rendus*, t. LI, p. 313). En faisant digérer à + 100° dans un tube scellé à la lampe un mélange de bromure brométhylique et de triéthylarsine les mêmes phonomènes se produisent; on trouve une masse cristalline, qui est du dibromure d'éthylène phospharsenium, dont la formule selon ce chimiste est :

$$\left((C^4H^4)''\left\{\begin{matrix}(C^4H^5)^3P\\(C^4H^5)As\end{matrix}\right.\right)''Br^2.$$

Ce composé traité par l'oxyde d'argent donne l'oxyde $C^{28}H^{36}PAsO^4$, dont les propriétés ressemblent à celles des phosphammonium et diphosphonium; les sels qu'il forme sont cristallisables: le dichlorure forme des combinaisons cristallisables avec les chlorures d'or et de platine.

M. Hofmann en dernier lieu (*Comptes rendus*, t. LI p. 234) a démontré qu'on pouvait successivement substituer un, deux, trois ou quatre équivalents de méthyle, d'éthyle, etc., au même nombre d'équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque, en traitant chacun des nouveaux produits obtenus par de nouvelles quantités d'éthers chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique d'un alcool. Il a

Digitized by Google

voulu rechercher comment se comporteraient ces composés à l'état de chlorures par l'action de la chaleur.

Dans les réactions qui se produisent alors quelques circonstances viennent troubler les résultats : si la chaleur est trop peu élevée pendant la distillation, le sel peut se sublimer sans décomposition ; si la température est assez forte pour opérer une décomposition, les éléments dissociés peuvent se réunir de nouveau, comme dans la distillation du carbonate d'ammoniaque : la base et l'acide se séparent et passent pour ainsi dire côte à côte sans être combinés, puis s'unissent de nouveau par le refroidissement : on peut obvier en partie à cet inconvénient en recueillant les produits de la distillation ; enfin, ajoute M. Hofmann, si la température est trop forte, le chlorure d'alcool monoatomique se décompose en un radical diatomique et en acide chlorhydrique, qui se combine avec la monammine devenue libre pendant la réaction et produit un sel qui est à son tour décomposé.

Le chlorure de diéthylammonium donne ainsi dans cette expérience du chlorure d'éthyle et d'éthylamine, de l'éthylène et du chlorure d'éthylammonium, qui se sépare ensuite en chlorure d'éthyle et en ammoniaque. Voici le tableau de l'échelle descendante que ce chimiste en a tracée ; substituant dans ses notations celles que nous avons constamment suivies pour le carbone et l'oxygène.

$(C^4H^5)N,Cl$	=	C^4H^5Cl	+	$(C^4H^5)^3N$
chlorure de tétréthylammonium		chlorure d'éthyle		triéthylammine
$(C^4H^5)^3HN,Cl$	=	C^4H^5Cl	+	$(C^4H^5)^2HN$
chlorure de triéthylammonium				diéthylammine
$(C^4H^5)^2H^2N,Cl$	=	C^4H^5Cl	+	$(C^4H^5)H^2N$
chlorure de diéthylammonium				éthylammine
$(C^4H^5)H^3N,Cl$	=	C^4H^5Cl	+	H^3N
chlorure d'éthylammonium				ammoniaque

On revient ainsi par ces réductions successives au point de départ de l'échelle ascendante.

Le nombre des combinaisons de ce genre s'accroît tous les jours, quoiqu'il soit déjà bien considérable. Elles sont toutes des dérivés par substitution de l'ammoniaque ou des combinaisons analogues

Digitized by Google

dans lesquelles l'azote est remplacé par le phosphore, l'arsenic, etc., l'hydrogène se trouvant remplacé en partie ou totalement par le méthyle, l'éthyle, etc. Il est très-probable que les radicaux possibles des alcools diatomiques ou polyatomiques donneront des combinaisons du même genre, qui pourront ainsi se multiplier presque à l'infini.

Nous nous contenterons de cet exposé des combinaisons principales de ce genre, qui occuperaient à elles seules un volume si l'on voulait les donner *in extenso;* on traitera plus loin des bases d'origine animale, en parlant des substances dans lesquelles elles se trouvent toutes formées ou qui se produisent par leur décomposition.

MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES.

On rencontre des matières colorantes de diverses sortes dans les différentes parties des végétaux et même dans celles des animaux. Dans les plantes elles ne sont pas également répandues, et les diverses parties d'une même plante peuvent contenir des matières colorantes différentes, de même qu'on a vu un même végétal, l'oranger par exemple, produire trois essences diverses, l'une dans les feuilles, une autre dans les fleurs, enfin une troisième dans l'épiderme du fruit.

Quelquefois, comme dans les *indigofera*, la matière colorante est pour ainsi dire à l'état latent, et sa belle nuance n'apparaît que par suite d'une oxydation au contact de l'air ou de différentes actions chimiques. On trouvera donc les matières colorantes tantôt dans les racines, comme dans celles de garance, de curcuma, etc., tantôt dans les tiges, comme dans le Campêche, le quercitron, le bois jaune, etc., tantôt, enfin, dans les semences, comme dans la graine de Perse, ou dans les feuilles, les fleurs, etc.

Le sang contient une matière colorante, la bile en contient une autre; on trouve sous la peau une matière colorante, le *pigmentum*, qui lui donne une couleur plus ou moins foncée, et qui est très-abondante dans les nègres; les sèches contiennent une matière colorante presque noire, que l'animal répand autour de lui pour échapper à ses ennemis, matière qui sert à produire la couleur que l'on nomme sépia, etc.

Les matières colorantes pures sont généralement inodores à la température ordinaire, quelquefois elles ont une saveur sucrée et un peu âcre.

Au contact prolongé de l'air, quelques-unes s'altèrent assez fa-

Digitized by Google

cilement; presque toutes sont plus ou moins promptement détruites par l'action de la lumière : cette altération provient de ce que sous cette influence elles subissent une combustion lente, qui les détruit peu à peu. Celles qui *passent* le plus facilement donnent un *mauvais teint*, celles au contraire qui résistent le mieux donnent le *bon teint*.

Quelques matières colorantes sont volatiles et peuvent être sublimées, comme l'indigotine, dont les vapeurs violettes, qui ont une odeur particulière, cristallisent en se condensant : pour sublimer ces matières, il faut ménager la chaleur, car à + 150° elles se décomposent presque toutes.

Quelques matières colorantes sont solubles dans l'eau, d'autres le sont dans l'alcool, ou l'éther, ou les huiles essentielles. Dans quelques circonstances on peut ajouter un acide, qui facilite souvent leur dissolution; mais ce moyen ne peut être employé que dans le cas où il ne peut altérer la matière, soit dans sa constitution, soit dans sa nuance. Le choix des acides n'est pas indifférent; ainsi, par exemple, on peut très-bien dissoudre l'indigo dans l'acide sulfurique même fumant sans qu'il l'altère, mais l'acide nitrique le détruit au contraire presque instantanément.

Les agents chimiques, acides ou alcalins, changent souvent les nuances des matières colorantes, altération dont on fait fréquemment des applications dans l'art de la teinture; et l'on sait que dans les laboratoires cette propriété est utilisée pour reconnaître l'acidité ou l'alcalinité des dissolutions, avec les teintures de tournesol, de curcuma, de violette, de dahlia, de chou rouge, etc.

Les teintures sont modifiées seulement quand les dissolutions alcalines sont très-étendues, mais quand elles sont concentrées elles les décomposent. Dans quelques cas l'action simultanée des alcalis et de l'oxygène produit des matières colorantes, ainsi que cela arrive avec les acides tannique, gallique et pyrogallique.

Le chlore détruit toutes les matières colorantes organiques; il en est cependant quelques-unes qui résistent très-longtemps, comme celle qui se trouve dans le *phormium tenax*, ou lin vivace de la Nouvelle-Hollande : cette substance semble parfaitement blanchie, mais si on la traite par l'ammoniaque, une coloration violacée se manifeste immédiatement.

L'acide sulfureux détruit aussi les matières colorantes organiques; cette propriété est appliquée, comme nous l'avons déjà dit, pour le blanchiment de la laine, de la toile, etc.

Digitized by Google

Le charbon très-divisé ou mieux très-poreux, comme le noir animal, est employé pour décoler, mais il agit autrement que le chlore et l'acide sulfureux : il ne détruit pas les matières colorantes, elles ne font que se fixer à sa surface par une force d'adhésion particulière; on démontre facilement ce fait par une expérience de cours qui consiste à décolorer une dissolution de bois de Fernambouc ou de Brésil par du noir animal, puis à laver le charbon avec une dissolution alcaline très-étendue qui reprend la matière colorante.

Les matières colorantes se comportent avec le charbon comme avec les fibres textiles végétales ou animales sur lesquelles la matière colorante se fixe, mais d'une manière peu stable cependant.

Quelques corps réducteurs, tels que l'hydrogène naissant, l'acide sulfhydrique, les sulfures alcalins, quelques protoxydes avides d'oxygène détruisent les matières colorantes; on fait en teinture souvent l'application des propriétés de ces divers agents.

Quelques composés oxydants les détruisent d'une manière particulière : ils brûlent seulement l'hydrogène et mettent du carbone en liberté; c'est ainsi qu'avec une teinture au bois de Campêche traitée par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, qui met l'acide chromique en liberté, on peut obtenir un beau noir.

Beaucoup d'oxydes métalliques peuvent se combiner avec les matières colorantes, qui agissent comme des acides et produisent des composés insolubles, qu'on nomme laques, et qui sont employés en peinture; quelquefois cependant les sels qu'on emploie pour faire les laques agissent par leur acide. Dans la teinture on fait journellement des applications de cette propriété des sels, qui reçoivent alors le nom générique de mordants : ils pénètrent dans les étoffes en adhérant à la surface des fibres qui composent les fils, en immergeant ensuite dans le bain de teinture, les laques se forment dans l'étoffe, et comme elles sont insolubles les couleurs qu'elles produisent résistent aux lavages auxquels on les soumet pour les dégorger.

Les matières colorantes sont ordinairement jaunes ou rouges, quelquefois vertes, mais souvent cette dernière couleur, comme la *chlorophylle* des feuilles, est une couleur complexe dont on peut par des procédés délicats séparer, ainsi que l'a fait M. Fremy, plusieurs couleurs distinctes.

Les matières colorantes que l'on retire des végétaux y sont souvent incolores, ainsi qu'on l'a vu pour l'indigo. M. Persoz a montré par une jolie expérience les rôles différents que jouent les

Digitized by Google

divers organes des plantes par rapport aux matières colorantes. Si l'on plonge la base d'une balsamine dans la dissolution d'une matière colorante végétale, cette dissolution se décolore, et dans les vaisseaux de la plante il circule une séve incolore, mais dès qu'elle parvient jusqu'aux fleurs elle reprend immédiatement sa nuance primitive. Il est probable que dans cette opération les racines opèrent comme réducteurs et les pétales des fleurs comme agents d'oxydation.

La composition des matières colorantes est très-variable : les unes ne contiennent que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, d'autres contiennent en outre de l'azote; quelques-unes subissent des modifications par substitution qui y introduisent du chlore, ou de l'amide ou de l'ammoniaque ; mais dans ces cas les nuances sont ordinairement changées.

MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE.

La garance contient plusieurs matières colorantes : on n'est pas d'accord sur leur nombre; beaucoup de chimistes se sont occupés de l'étude de cette racine; M. Decaisne, savant botaniste, a démontré que la racine ne contient pas de matière colorante rouge tant qu'elle n'est pas séparée de sa tige, mais un liquide d'un jaune d'autant plus foncé que la plante est plus âgée. Elle contient toujours, même après la séparation des tiges, une matière colorante jaune qui a été isolée par M. Kuhlmann et à laquelle il a donné le nom de *xanthine*; l'*alizarine* et la *rubiacine* sont deux principes colorants rouges. M. Schiel a obtenu deux principes colorants, dont l'un est pourpre, et qu'il nomme *purpurine*, nuance plus rouge que celle de l'alizarine, et l'autre est seulement rouge.

La racine de garance contient en outre une substance amère, qu'on nomme *rubian*, substance qui selon M. Schunck se dédouble sous l'influence des acides, des alcalis et des ferments en glucose et en matières colorantes. L'expérience avait appris depuis longtemps aux teinturiers que la garance n'acquérait toute sa puissance tinctoriale qu'après avoir éprouvé un commencement de fermentation.

On trouve aussi dans la garance deux résines, de l'acide pectique et une matière brune, qui provient peut-être de l'altération des composés.

Digitized by Google

RUBIAN ou **RUBIANE**, $C^{32}H^{16}O^{16}$.

Le rubian est une substance amorphe, dure, cassante, dont l'éclat ressemble à celui de la gomme ou d'un vernis. Quand il est en couche mince, il est transparent et d'un jaune foncé; en masse un peu épaisse il est brun. Le rubian est très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, qui le précipite en gouttes brunes de sa dissolution alcoolique; la saveur de ses dissolutions est amère.

Le rubian fond à + 130°, il se boursoufle, perd de l'eau et donne des vapeurs orangées d'alizarine: il reste un charbon poreux.

Le chlore que l'on fait passer dans une dissolution aqueuse de rubian rend la liqueur laiteuse; il se dépose ensuite un produit jaune citron, et la liqueur devient incolore.

Les acides ne précipitent pas le rubian de ses dissolutions; les acides sulfurique et chlorhydrique étendus d'eau y déterminent un précipité orangé quand on fait bouillir; il se produit en même temps du glucose. Les flocons orangés sont composés, selon M. Schunck, d'alizarine, de *rubianine*, substance cristallisable, et de deux résines α et β. Il y a fixation de 2 équivalents d'eau. S'il ne se formait que de l'alizarine, on aurait l'équation suivante : $C^{32}H^{16}O^{16} + 2HO = C^{20}H^{6}O^{6} + C^{12}H^{12}O^{12}$.

L'acide sulfurique concentré donne avec le rubian une liqueur rouge de sang; si l'on chauffe, la matière noircit et il se dégage de l'acide sulfureux. L'acide nitrique concentré est sans action à froid; à l'ébullition il s'opère une réaction assez vive : il se dégage des vapeurs nitreuses, la liqueur jaunit, enfin il se produit de l'acide *phtalique*.

Les acides phosphorique, acétique, oxalique, tartrique, sont sans action sur le rubian, même à l'ébullition.

La soude caustique colore la dissolution de rubian en rouge de sang; si l'on sature l'alcali au moyen d'un acide, il se forme immédiatement un précipité jaune rougeâtre, et la liqueur se décolore; si au lieu de saturer la soude on fait bouillir pendant quelque temps, on obtient un précipité pourpre, qui est une combinaison d'alizarine et de soude : la liqueur alcaline, séparée du précipité et neutralisée par un acide, se décolore et donne un dépôt floconneux jaune orangé, composé d'alizarine, d'une substance cristallisable en fines aiguilles jaunes, volatiles, insolubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool que la *rubianine*, et qu'on nomme *rubiadine*; ce dépôt con-

Digitized by Google

tient également les résines α et β. La liqueur contient du glucose comme dans la réaction des acides.

L'ammoniaque produit la même coloration que la soude, mais elle ne décompose pas le rubian à la température de l'ébullition.

La chaux, la baryte et la strontiane précipitent le rubian de sa dissolution; le précipité, qui est d'un rouge foncé, est soluble dans l'eau pure; si l'on fait bouillir, la réaction est la même qu'avec la soude.

Les oxydes hydratés s'emparent de la totalité du rubian en dissolution; c'est ainsi qu'agissent l'oxyde d'aluminium, le sesquioxyde de fer, l'oxyde de cuivre, dont les sels ainsi que ceux d'argent ne sont pas réduits par la dissolution de ce composé, qui réduit très-facilement les sels d'or.

Quelques ferments décomposent le rubian de la même manière que les acides et les alcalis; la racine de garance contient un composé azoté nommé *érythrosine*, qui est le ferment naturel du rubian; c'est cet agent qui en déterminant la fermentation donne plus d'intensité pendant la teinture à la garance.

On peut d'ailleurs isoler ce principe azoté par le procédé suivant, indiqué par M. Schunck. On délaye la garance dans de l'eau chauffée à + 38°, on exprime dans une toile, on filtre et l'on ajoute à cette dissolution de l'alcool à 90° c., qui produit un précipité en masse brune ayant la consistance du lait caillé. Ce composé agit sur une dissolution de rubian en quelques heures; le liquide se prend en une gelée d'un brun clair, contenant alors de l'alizarine et plusieurs autres produits encore peu connus, que M. Schunck nomme 1° *rubiafine*, substance cristallisable en paillettes jaunes, volatiles; 2° *rubiagine*, qui cristallise en fines aiguilles, d'un jaune citron; 3° la *rubiacine*, qui cristallise en aiguilles jaune d'or : chauffée elle donne un liquide huileux qui en se refroidissant se prend en une masse cristalline; elle peut se sublimer sans altération. M. Runge la regarde comme existant toute formée dans la garance. L'acide sulfurique concentré dissout la rubiacine en se colorant en jaune, et ne l'attaque pas quand on chauffe légèrement. L'acide nitrique la décompose, les sels de sesquioxyde de fer la dissolvent et prennent une couleur rouge brun : si l'on ajoute un acide, il se dépose des flocons d'*acide rubiacique*. L'alumine hydratée s'empare de la rubiacine dissoute dans l'alcool, prend une couleur orangée, et ainsi colorée se dissout dans la potasse caustique; la dissolution est pourpre. Les pièces d'étoffe mordancées ne se colorent pas cependant sen-

Digitized by Google

siblement dans l'eau qui tient de la rubiacine en suspension. La rubiacine est représentée par la formule C^{32} H^{11} O^{10} et l'acide rubiacique par C^{32} H^{8} O^{16} par M. Schunck.

Le rubian étant très-facilement altérable, on l'obtient très-difficilement à l'état de pureté : comme il est aussi très-facilement retenu par les corps poreux, on met à profit cette propriété. On épuise la garance par 8 ou 9 fois son poids d'eau chaude, ce qui, par la concentration, donne un extrait brun, auquel on ajoute 6 pour 100 du poids de la garance en charbon animal, pendant qu'il est encore chaud; on agite longtemps, puis on laisse déposer le charbon, on décante la liqueur claire et on lave le charbon avec de l'eau froide sur un filtre jusqu'à ce que l'eau de lavage ne se colore plus en vert par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique. On traite à plusieurs reprises alors le charbon par l'alcool bouillant; pour dissoudre le rubian on répète ce traitement jusqu'à ce que l'alcool ne se colore plus en jaune. On réunit les dissolutions alcooliques, et l'on distille au bain-marie pour recueillir l'alcool. Le rubian ainsi obtenu n'est pas encore pur; il faut le traiter par l'eau chaude et le faire absorber de nouveau par le même charbon, puis traiter le charbon par l'alcool comme la première fois; et il est nécessaire de recommencer plusieurs fois ce traitement, jusqu'à ce qu'enfin la liqueur alcoolique ne verdisse plus par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique. La matière qui rend si difficile la purification du rubian a reçu le nom de *chlorogénine*. M. Schunck pense que c'est la même substance que la *xanthine* de M. Kuhlmann. Cette xanthine est sous la forme d'un extrait orangé soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, ayant l'odeur de la garance, une saveur amère et sucrée, qui se décompose par la chaleur (*Bulletin de la Société industr. de Mulhouse.*)

ACIDE RUBÉRYTHRIQUE, C^{22} H^{40} O^{40}.

L'acide rubérythrique cristallise en prismes jaunes soyeux; il est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau bouillante ainsi que dans l'alcool et l'éther; ses dissolutions sont d'un jaune orangé.

Quand on fait bouillir une dissolution d'acide rubérythrique avec de l'acide chlorhydrique, il se forme de l'alizarine et du glucose, comme avec le rubian.

Digitized by Google

Les alcalis caustiques dissolvent l'acide rubérythrique : la liqueur est rouge de sang, par l'ébullition elle devient pourpre avec des reflets violets; si alors on ajoute un acide de manière à neutraliser l'alcali, il se dépose de l'alizarine. La baryte précipite l'acide rubérythrique de ses dissolutions en rouge cerise ; on obtient avec la dissolution alunée à laquelle on ajoute de l'ammoniaque une laque qui bien lavée et séchée est d'une belle couleur vermillon.

ALIZARINE, $C^{70} H^{6} O^{6}$.

L'alizarine peut être anhydre ou hydratée, et se présente sous deux formes : anhydre, elle est en primes rouges, tirant plus ou moins sur le jaune selon leur épaisseur; hydratée, elle cristallise en paillettes jaune d'or et ressemble à l'or mussif : ces cristaux perdent leur eau un peu au-dessous de + 100°, et deviennent opaques et d'un rouge foncé; si l'on élève la chaleur à + 215°, les cristaux se subliment, mais il y a toujours une partie assez considérable de l'alizarine qui se décompose en laissant un résidu de charbon.

L'alizarine est peu soluble dans l'eau, même lorsqu'elle est bouillante, et très-soluble dans l'alcool et l'éther, qui se colorent en jaune.

Le chlore en traversant l'alizarine en suspension dans l'eau la fait passer au jaune; si l'on traite par les alcalis, le produit décanté se dissout sans changer sensiblement de couleur; si on le dessèche et si on le chauffe, il se sublime : le produit est incolore.

L'acide sulfurique concentré dissout l'alizarine sans l'altérer, et se colore en brun; si l'on ajoute de l'eau à la dissolution, l'alizarine se dépose en flocons. L'acide nitrique étendu d'eau dissout l'alizarine à l'ébullition, mais en la décomposant : il se dégage des vapeurs nitreuses et il se forme des acides *alizarique* et oxalique; cet acide alizarique n'est autre chose que l'acide phtanique selon Gerhardt.

L'acide alizarique ou phtanique que donne l'action de l'acide nitrique ou des sels de peroxyde de fer se décompose par la distillation sèche en donnant un acide que M. Schunck nomme *pyroalizarique*, et que Gerhardt considère comme de l'acide phtanique anhydre. L'acide chlorhydrique ne le décompose pas.

Les alcalis caustiques ou carbonatés dissolvent l'alizarine en lui donnant la couleur pensée. La chaux et la baryte se combinent facilement avec elle, et la colorent en pourpre; l'alumine donne avec

Digitized by Google

elle une laque d'un beau rouge, qu'on obtient en traitant l'alun par une dissolution ammoniacale d'alizarine.

L'alizarine peut être obtenue par plusieurs procédés ; elle a été préparée d'abord par Robiquet et Colin. Ils laissaient déposer la garance en poudre pendant dix minutes dans trois fois son poids d'eau à + 20°, puis faisaient passer à travers une toile. La dissolution abandonnée à elle-même dans un endroit frais se prenait en une gelée, qu'ils faisaient égoutter sur une toile ; ensuite ils lavaient à l'eau froide, puis après avoir pressé et desséché, ils traitaient le résidu par l'alcool absolu bouillant, la liqueur ayant été filtrée et distillée jusqu'à ce qu'on eût recueilli un cinquième de l'alcool employé ; on ajoutait de l'acide sulfurique et l'on étendait de beaucoup d'eau pour produire un précipité jaunâtre, qui était reçu sur un filtre : après l'avoir lavé à l'eau pure et desséché au bain-marie, on le sublimait. On obtient de cette manière de longues aiguilles brillantes ayant la belle couleur rouge de plomb chromaté de Sibérie ; mais on en décompose toujours une quantité assez notable : il vaut donc mieux faire cristalliser l'alizarine en dissolvant le produit desséché dans l'éther bouillant.

Le procédé habituellement suivi dans l'industrie consiste à traiter la garance par son poids d'acide sulfurique concentré, qui détruit les matières autres que l'alizarine en les charbonnant ; on lave ce *charbon sulfurique* à l'eau froide jusqu'à ce que cette eau ne présente plus de réaction acide, on dessèche, puis on fait digérer pendant quelque temps dans l'alcool à froid, afin de dissoudre les matières grasses ; on exprime fortement, et l'on traite ensuite par l'alcool bouillant, qui dissout l'alizarine, laquelle par le refroidissement se dépose en longues aiguilles jaunes.

La composition de l'alizarine calculée d'après la formule tirée de la moyenne des nombreuses analyses qui en ont été faites donne :

Carbone	68,96
Hydrogène. . .	3,45
Oxygène	27,59
	100,00

PURPURINE, $C^{16} H^{6} O^{6}$.

Cette substance, que nous avons seulement citée, est mise en doute par M. Schunck, qui prétend que ce n'est autre chose que de l'a-

Digitized by Google

lizarine contenant une petite proportion de la résine β, dont les caractères ont beaucoup de ressemblance avec ceux de la purpurine. MM. Streeker et Wulff pensent que c'est un produit de la décomposition de l'alizarine, et ils se fondent sur ce que ayant fait fermenter de la garance avec de la levûre de bière pendant plusieurs mois, ils en ont retiré beaucoup de purpurine et une très-faible quantité d'alizarine.

La purpurine est plus soluble dans l'eau que l'alizarine ; elle est très-soluble dans l'alcool, où elle cristallise en aiguilles rouges si l'alcool est concentré, et en fines aiguilles entrelacées orangées si l'alcool est faible ; dans ce dernier cas elles contiennent 1 équivalent ou 4,8 pour 100 d'eau, qu'elles perdent quand on les chauffe à + 100° ; elles prennent alors une couleur rouge soluble dans l'éther. La purpurine est fusible et volatile en se décomposant en partie ; il reste un peu de charbon.

Les acides se comportent avec la purpurine de la même manière qu'avec l'alizarine. La potasse et la soude dissolvent la purpurine en se colorant en rouge écarlate, sans présenter le reflet blanc que l'alizarine offre dans ce cas. La purpurine se dissout dans une solution bouillante d'alun, qui se colore en rouge clair ; par le refroidissement il ne se dépose qu'une très-faible quantité de purpurine. Avec l'acétate de plomb la purpurine donne un précipité pourpre, qui contient 46,6 pour 100 d'oxyde de plomb, tandis que celui qui est produit par l'alizarine en contient en moyenne 49,5.

Selon M. Runge, les couleurs que donne la purpurine diffèrent selon les mordants qu'on emploie : avec ceux d'étain on obtient du lilas, avec ceux de plomb du ponceau, avec ceux de cuivre du rouge brun, avec ceux de fer du violet. Selon ce même chimiste, l'alizarine pure donne avec les mordants d'alumine une couleur rouge sombre sans éclat, que la chaux ou la craie rendent plus vive. MM. Robiquet et Schunck prétendent au contraire que la nuance obtenue avec l'alizarine et l'alun est aussi belle qu'avec la garance, et que la chaux ou la craie en diminuent l'éclat.

MM. Robiquet et Colin et M. Schunck disent qu'avec l'alizarine on peut obtenir toutes les nuances que donne la garance, et M. Runge dit qu'on peut avec la purpurine obtenir des couleurs aussi brillantes que stables, et M. Strecker confirme entièrement cette opinion.

D'après des avis si contradictoires on voit qu'on ne peut affirmer si dans la teinture à la garance c'est l'alizarine seule qui agit, ou si

Digitized by Google

c'est la purpurine, ou enfin si les deux substances agissent simultanément.

Les analyses de la purpurine donnent des nombres assez différents de ceux de l'alizarine : leur moyenne en effet conduit aux chiffres suivants :

Carbone.	66,67
Hydrogène.	3,70
Oxygène.	29,63
	100,00

BRÉSILINE.

Le bois de Brésil ou de Fernambouc fournit une couleur rouge peu solide, dont M. Chevreul a isolé le principe colorant, qu'il a nommé *brésiline*; cette couleur est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle cristallise en aiguilles rouge orangé; les acides affaiblissent sa nuance, les alcalis lui donnent une couleur pourpre violacée; quand on expose à l'air sa dissolution à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque, la liqueur devient d'un pourpre foncé et il se forme un autre composé, qu'on a nommé brésiléine. On ne connaît pas la composition de la brésiline.

HÉMATINE, $C^{16} H^{7} O^{6}$.

L'hématine ou hématoxyline a été retirée du bois de Campêche par M. Chevreul : elle cristallise en prismes dont la couleur rouge est plus ou moins foncée, selon leur volume; quand on les pulvérise, la matière est jaune. L'hématine est très-soluble dans l'eau bouillante et beaucoup plus dans l'alcool et l'éther ; elle a une saveur sucrée ; elle se comporte comme un acide faible ; sa dissolution aqueuse est d'un pourpre foncé : ses cristaux contiennent 2 ou 6 équivalents d'eau de cristallisation. Quand on les chauffe, ils fondent dans leur eau ; si l'on élève la température, l'hématine se décompose.

Le chlore change l'hématine en une matière brune incristallisable; les acides sulfurique et chlorhydrique étendus d'eau ne l'altèrent

Digitized by Google

que difficilement, l'acide nitrique la décompose à froid ; l'action est très-vive : il se forme de l'acide oxalique.

La potasse et la soude ajoutées à la dissolution lui donnent une couleur violacée qui au contact de l'air passe peu à peu au pourpre, puis au jaune brun, et enfin au brun : quand l'hématine et l'alcali sont en dissolution dans l'alcool absolu, il se forme des flocons blancs. La baryte ajoutée à une dissolution aqueuse d'hématine privée d'air donne un précipité blanc qui au contact de l'air devient d'un bleu foncé, puis d'un rouge brun.

L'hématine en présence de l'ammoniaque et de l'air perd 1 équivalent d'hydrogène ; la liqueur devient d'un rouge cerise tellement foncé qu'elle paraît noire. Pour favoriser l'action, il faut agiter souvent et ne pas mettre un excès d'ammoniaque : après un peu de repos on voit se former des cristaux grenus, qui sont de l'hématéate d'ammoniaque : on les jette sur un filtre, et on lave à l'eau froide ; on traite l'eau mère par une faible quantité d'acide acétique ; l'hématéine forme un précipité volumineux brun rouge, qui devient vert quand on le dessèche.

On obtient l'hématine en pulvérisant l'extrait de bois de Campêche qu'on trouve dans le commerce. Pour cela il faut le mêler avec du sable siliceux, autrement la matière s'agglutinerait sous le pilon : on traite cette poudre par six fois son volume d'éther, on laisse en digestion pendant plusieurs jours, on agite souvent pour faciliter la dissolution : on laisse reposer, on décante la dissolution éthérée, qui est d'un jaune brunâtre ; on distille au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, on ajoute de l'eau au résidu, et l'on verse dans une capsule qu'on recouvre imparfaitement : l'hématine cristallise en quelques jours ; on décante l'eau mère, on lave les cristaux à l'eau froide, puis on les essuie avec du papier à filtre.

L'hématine sèche est composée de :

Carbone.	63,5
Hydrogène.	4,6
Oxygène.	31,9
	100,0

Celle qui est à 2 équivalents d'eau donne :

Carbone.	60
Hydrogène.	5
Oxygène.	35
	100

Digitized by Google

Enfin celle qui est à 6 équivalents d'eau :

Carbone.	53,9
Hydrogène.	5,6
Oxygène.	40,5
	100,0

HÉMATÉINE, C^{32} H^{12} O^{12}.

L'hématéine est très-soluble dans l'eau bouillante, mais elle l'est très-peu dans l'eau froide; soluble dans l'alcool, elle l'est à peine dans l'éther. Quand on évapore rapidement sa dissolution aqueuse, il se forme à la surface une croûte composée de lamelles vertes, qui tombent peu à peu au fond. L'hématéine est décomposée par la chaleur.

Les acides dissolvent l'hématéine, et ces dissolutions sont rouge brun; les alcalis fixes la dissolvent en se colorant en bleu, mais par le contact de l'air la couleur passe au brun; l'ammoniaque la dissout et la colore en pourpre qui brunit à l'air.

Si l'on évapore la dissolution à l'abri du contact de l'air, il se dépose des cristaux microscopiques presque pulvérulents, d'un violet noir; c'est de l'hématéate d'ammoniaque, qui est soluble dans l'eau avec une couleur pourpre, et dans l'alcool en rouge brun. Les cristaux contiennent de l'eau, qu'ils perdent en même temps que de l'ammoniaque à + 100°.

L'hématéate d'ammoniaque donne avec le chlorure de baryum un précipité pourpre foncé devenant brun à l'air, avec l'alun de fer un précipité noir, avec un sel de cuivre un précipité bleu violacé, avec l'acétate de plomb un précipité bleu foncé; l'hématéate d'ammoniaque réduit le nitrate d'argent.

L'hématéine contient :

Carbone.	64
Hydrogène.	4
Oxygène.	32
	100

Digitized by Google

MATIÈRES COLORANTES DES LICHENS.

Presque tous les lichens peuvent donner des matières acides ou autres, qui incolores naturellement deviennent colorées sous certaines influences, comme l'air et l'ammoniaque, ainsi que cela a lieu pour l'orseille. Ces couleurs sont différentes selon les espèces : le lichen des murailles (*parmelia parietina*) donne un jaune que l'on trouve aussi dans la racine de rhubarbe, couleur qui est un acide nommé *chrysophanique*; on trouve un autre acide jaune, appelé acide *ulnique*, dans les *ulnia florida*, *ulnia barbata*, *ulnia hirta*, etc., et dans la *parmelia purpuracea*, *cladonia rangifera*, etc.

Les couleurs rouge, violacée et bleue sont fournies par des lichens auxquels on donne le nom général d'*orseille*, ce nom servant aussi à désigner la pâte qui est préparée pour la teinture.

On distingue deux genres d'orseille, celle de mer, qui croît sur les rochers des côtes et appartient au genre *roccella*, et celle de terre, qui croît sur les rochers arides des Alpes, des Cévennes, des Pyrénées, est du genre *variolaria*, et se trouve aussi dans le *lecanora tartaria*, ou lichen tartareux de Suède.

C'est ordinairement par une espèce de fermentation que l'on détermine la formation des matières colorées dans ces divers végétaux, et au moyen de l'intervention de substances qui dégagent de l'ammoniaque ou d'autres qui peuvent provoquer l'oxydation des divers composés que renferment les lichens.

MATIÈRES COLORANTES JAUNES, ACIDE CHRYSOPHANIQUE, $C^{20}\ H^{8}\ O^{6}$ ou $C^{28}\ H^{10}\ O^{8}$.

On donne aussi à ce composé les noms d'acides *rhubarbarique*, *rhéique*; de *réine*, de *rhaponticine*, etc.; on le tire du lichen qui pousse sur les murailles ou sur les vieux troncs d'arbre, ainsi que que de la racine de rhubarbe.

L'acide chrysophanique cristallise en aiguilles groupées, d'un jaune doré, avec un éclat métallique qui lui a fait donner son nom; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther à chaud; il est volatil et peut être sublimé, mais il se décompose en partie et laisse un résidu de charbon.

L'acide sulfurique dissout l'acide chrysophanique sans le décomposer; l'eau le précipite sans altération; l'acide nitrique étendu ne l'altère pas sensiblement, même à l'ébullition, mais l'acide con-

Digitized by Google

centré le change en une matière rouge. Les alcalis le dissolvent en développant une belle couleur rouge, tellement foncée que des traces de cet acide sont rendues sensibles par ce moyen, et que réciproquement cet acide peut faire découvrir des traces d'alcali dans une dissolution ; si l'on concentre fortement une dissolution de cet acide dans la potasse, il se dépose des flocons bleus solubles en rouge dans l'eau et l'alcool.

On extrait l'acide chrysophanique en desséchant le lichen des murailles, pour le mettre en digestion dans une dissolution alcoolique de potasse ou d'ammoniaque : la liqueur se colore fortement en rouge ; on filtre et l'on sature l'alcali par de l'acide acétique : il se fait un précipité volumineux de flocons jaunes, qu'on lave à l'eau froide ; on dessèche au bain-marie pour dissoudre de nouveau dans une solution alcoolique de potasse, qui ne dissout pas une petite quantité de résine qui se trouve dans le précipité ; on sature cette fois l'alcali avec de l'acide chlorhydrique, on lave et l'on sèche pour dissoudre dans l'alcool absolu bouillant, d'où l'acide se dépose en cristallisant par le refroidissement.

MM. Schlossberger et Dœpping retirent cet acide de la rhubarbe au moyen de l'alcool à 80°c., dans un appareil à déplacement : ils évaporent la liqueur par la distillation d'abord, ensuite dans une capsule au bain-marie, et redissolvent le résidu dans l'alcool, puis filtrent : ils ajoutent à cette dissolution de l'éther tant qu'il se produit un précipité, enfin ils filtrent et évaporent pour faire cristalliser. L'acide chrysophanique contient :

Carbone.	68,12
Hydrogène.	4,54
Oxygène.	27,34
	100,00

Ces nombres se rapportent parfaitement à la moyenne des analyses, mais quelques chimistes donnent à cet acide la formule $C^{28}\ H^{10}\ O^{8}$, qui serait représentée par les nombres suivants :

Carbone.	69,42
Hydrogène.	4,13
Oxygène.	26,45
	100,00

Et ces nombres diffèrent très-sensiblement de ceux donnés par les diverses analyses.

Digitized by Google

ACIDE USNIQUE, $C^{36}H^{16}O^{13}HO$.

L'acide usnique se retire des divers *usnea* au moyen de l'éther, avec lequel on les laisse en digestion à la température ordinaire; cet acide cristallise en prismes jaunes de soufre ou en paillettes jaune paille : ces cristaux sont très-électriques par frottement.

Cet acide est insoluble dans l'eau, qui ne le mouille pas; il est un peu soluble dans l'alcool bouillant, très-soluble dans l'éther et l'essence de térébenthine bouillante. L'acide usnique fond à + 200° en un liquide se prenant par le refroidissement en une masse radiée. A la distillation sèche il donne un sublimé cristallisé et une huile empyreumatique brune, qui traitée par l'eau bouillante dépose des cristaux semblables à ceux qui se sont sublimés : ces cristaux sont de la *béta-orcine;* il reste du charbon dans la cornue.

Le chlore résinifie l'acide usnique, l'acide sulfurique le dissout en se colorant en jaune et sans le décomposer; en ajoutant de l'eau l'acide usnique se dépose; l'acide chlorhydrique est presque sans action; l'acide nitrique le change à chaud en une résine jaune.

Les alcalis dissolvent l'acide usnique; quand ils sont en excès, la liqueur prend une couleur cramoisie au contact de l'air; et si l'on chauffe elle devient presque noire : il se forme de la bêta-orcine et une résine.

Lorsqu'on veut préparer les usnates, il faut prendre les alcalis carbonatés et chauffer. L'usnate de potasse cristallise en lames incolores; celui de soude forme des étoiles composées d'aiguilles soyeuses; celui d'ammoniaque cristallise en aiguilles; celui de baryte cristallise facilement dans l'alcool : l'usnate d'argent noircit promptement à la lumière.

Pour obtenir l'acide usnique, la liqueur éthérée qui a été obtenue en laissant le lichen en digestion est distillée en partie au bain-marie après filtration; on ajoute de l'alcool au résidu : l'acide se dépose en cristaux, que l'on purifie en les lavant à l'alcool bouillant. Il est composé de :

Carbone.	64,04
Hydrogène.	4,49
Oxygène.	31,47
	100,00

Digitized by Google

ACIDE LÉCANORIQUE, $C^{32} H^{14} O^{14}$.

Cet acide est encore nommé *lécanorine*, acide *alpha-orsellique, béta-orsellique*; il cristallise en aiguilles groupées autour d'un centre; il est incolore, presque insoluble dans l'eau, qui n'en prend que $\frac{1}{2,500}$ quand elle est bouillante; il est un peu soluble dans l'alcool bouillant, un peu plus soluble dans l'éther; ses dissolutions rougissent la teinture de tournesol. Les cristaux d'acide lécanorique ne perdent rien de leur poids quand on les chauffe à + 100°. A la distillation sèche on obtient de l'orcine et une huile empyreumatique.

L'acide sulfurique concentré change cet acide en orcine quand on chauffe pendant un peu de temps; l'acide nitrique le transforme en acide oxalique, l'acide acétique en dissout une quantité notable à l'ébullition sans l'altérer; il cristallise par le refroidissement.

L'acide chlorhydrique gazeux exerce une action particulière sur une dissolution d'acide lécanorique dans l'alcool absolu; si l'on chauffe au bain-marie, quand la liqueur en a été saturée, pour chasser les matières volatiles, et que l'on ajoute de l'eau, il se sépare une matière résineuse, cristallisable, qui est la pseudérythrine, ou éther orsellique.

L'acide lécanorique dissous dans l'ammoniaque aqueuse et exposé au contact de l'air se change en *orcéine*, qui colore la liqueur en pourpre. Cet acide se dissout dans les eaux de baryte et de chaux; si l'on sature la base par un acide quelconque, l'acide lécanorique se sépare sous la forme d'une gelée; lorsqu'on fait bouillir longtemps la dissolution alcaline, il se décompose en acide orsellique et en acide carbonique qui se combine avec la base.

Les hypochlorites colorent immédiatement l'acide lécanorique en rouge; peu à peu la couleur brunit, puis enfin devient jaune.

La dissolution ammoniacale d'acide lécanorique précipite l'acétate de plomb en blanc, ainsi que le nitrate d'argent: ce dernier précipité est promptement réduit.

Les lécanorates sont peu stables, ils se décomposent lentement; mais si l'on chauffe, ils donnent promptement de l'acide orsellique et de l'orcine.

M. Schunck a le premier retiré l'acide lécanorique des lichens des genres *lecanora* et *variolaria* en les réduisant en poudre après les avoir séchés et épuisés au moyen de l'éther dans un appareil à déplacement. La dissolution éthérée est distillée, le résidu

Digitized by Google

est ensuite lavé avec de l'éther jusqu'à ce qu'il soit décoloré, puis avec de l'eau, enfin on le dissout dans l'alcool bouillant pour le faire cristalliser.

Le procédé de MM. Rochleder et Hedt est plus simple; il consiste à épuiser les lichens par un mélange d'ammoniaque caustique et d'alcool; on ajoute à la liqueur obtenue le tiers de son volume d'eau pure, on sature l'ammoniaque au moyen de l'acide acétique, qui précipite l'acide lécanorique en flocons grisâtres: on les recueille sur un filtre, on les lave à l'eau distillée, puis on les sèche à + 100°, et l'on dissout l'acide dans une petite quantité d'alcool absolu bouillant dans lequel il cristallise par le refroidissement; on le purifie par plusieurs cristallisations.

M. Stenhouse extrait l'acide lécanorique du *roccella tinctoria* en faisant macérer cette plante avec de l'eau et de la chaux; on filtre, on sature la chaux par l'acide chlorhydrique, qui sépare l'acide à l'état gélalineux, on le lave parfaitement, on le sèche et on le dissout dans l'alcool à chaud sans faire bouillir.

La composition en centièmes de l'acide lécanorique a donné comme moyenne :

Carbone.	60,37
Hydrogène.	4,40
Oxygène.	35,23
	100,00

ACIDE ORSELLIQUE ou ALPHA-ORSELLIQUE,

$C^{16} H^{8} O^{8}$ ou $C^{14} H^{7} O^{7}, HO$.

L'acide orsellique est, comme on vient de le voir, le résultat du dédoublement de l'acide lécanorique en fixant 2 équivalents d'eau ; en effet :

$$C^{32} H^{14} O^{14} + 2\ HO = 2\ C^{16} H^{8} O^{8}.$$

L'acide orsellique cristallise en prismes incolores; il a une saveur amère; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther ; ses dissolutions rougissent la teinture de tournesol. Lorsqu'on fait longtemps bouillir sa dissolution aqueuse, l'acide orsellique se dédouble en acide carbonique, qui se dégage, et en orcine :

$$C^{16} H^{8} O^{8} = 2\ (CO^{2}) + C^{14} H^{8} O^{4}.$$

Digitized by Google

Le chlorure de chaux lui donne une couleur d'un brun rouge ou violacée qui n'est pas stable. L'acide bêta-orsellique de M. Stenhouse paraît n'être que l'acide lécanorique.

ORSELLATES.

L'acide orsellique forme avec les bases alcalines et alcalinoterreuses des sels solubles dans l'eau ; si l'on fait bouillir leurs dissolutions avec un excès de base, on obtient de l'orcine et un carbonate. L'orsellate de baryte est très-soluble dans l'eau ; il cristallise en prismes à 4 pans : son analyse conduit à la formule $Ba\,O, C^{16}\,H^{7}\,O^{7}$.

ÉTHER ORSELLIQUE, $C^{4}\,H^{3}O, C^{16}\,H^{7}\,O^{6}$.

Ce composé a été trouvé par Heeren, qui l'avait nommé *pseudo-érythrine* ; il cristallise en paillettes ou en aiguilles ; il est très-soluble dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et l'éther et dans les dissolutions alcalines ; si l'on sature l'alcali l'éther se précipite sans altération. La dissolution aqueuse est sans action sur les papiers réactifs, et elle brunit assez vite. Dans les dissolutions alcalines cette coloration est plus rapide ; sa dissolution ammoniacale prend aussi une couleur au contact de l'air.

L'éther orsellique fond à + 104° 5 selon Kane, et + 120° selon Heeren, sans perdre de son poids ; il se sublime sans altération.

L'acide sulfurique le dissout sans l'altérer ; l'eau le précipite de cette dissolution ; mais si l'on chauffe, le mélange brunit ; l'acide nitrique le change à chaud en acide oxalique.

La dissolution d'éther orsellique précipite le perchlorure de fer en rouge, le sous-acétate de plomb en blanc.

La dissolution aqueuse chaude exposée au contact de l'air pendant un certain temps se décompose et donne deux produits, l'*amarythrine*, qui par l'évaporation dans le vide forme une masse brune très-soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; sa dissolution a une saveur douce et amère et une odeur de caramel. L'amarythrine est composée en moyenne de :

Carbone.	60,74
Hydrogène.	6,21
Oxygène.	33,05
	100,00

Digitized by Google

L'amarythrine sirupeuse exposée à l'air pendant plusieurs mois se prend en une masse de cristaux grenus légèrement colorés, très-soluble dans l'eau, un peu dans l'alcool, insoluble dans l'eau, que M. Kane a nommée télérythrine, et dont la formule est $C^{14} N^{6} O^{12}$ et la composition :

Carbonate.	45,1
Hydrogène.	3,2
Oxygène.	51,7
	100,0

ACIDE PARELLIQUE, $C^{13} H^{6} O^{8}$.

L'acide parellique, qu'on nomme aussi *parelline*, a été obtenu par M. Schunck en préparant l'acide lécanorique, avec lequel il est souvent mêlé ; il cristallise en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et l'acide acétique : les dissolutions ont une saveur amère, elles rougissent faiblement le tournesol ; quand on chauffe cet acide il fond ; à la distillation sèche il donne des aiguilles et une huile qui se solidifie par le refroidissement ; si on le fait bouillir longtemps avec de l'eau, il se transforme en une substance jaune, amère, et amorphe : avec l'alcool bouillant il ne s'altère pas, comme le font les acides lécanorique et érythrique.

L'acide nitrique change l'acide parellique à chaud en acide oxalique. La potasse caustique le gonfle et le rend gélatineux, puis le dissout ; si l'on sature l'alcali au moyen d'un acide, il se précipite en gelée, à moins que l'on n'ait fait bouillir le mélange pendant quelque temps ; par le refroidissement il se forme alors des cristaux octaédriques, fusibles dans l'eau bouillante, qui finit par les dissoudre ; ils se dissolvent même à la longue dans l'eau froide ; si l'ébullition est maintenue pendant longtemps, ces cristaux ne se reforment pas.

L'acide parellique décompose les carbonates ; sa dissolution alcoolique précipite les sels neutres de cuivre et de plomb, mais ne précipite pas le nitrate d'argent ; cependant si l'on ajoute de l'ammoniaque à ce dernier mélange on obtient un précipité jaunâtre, qui se réduit par l'ébullition.

L'acide parellique se forme pendant l'extraction de l'acide lécadorique ; on peut le considérer comme le résultat de la décompo-

Digitized by Google

sition de cet acide en acide parellique, en orcine et 2 équivalents d'eau, comme l'indique l'équation :

$$C^{32}.H^{14}O^{14} = C^{18}H^{6}O^{8} + C^{14}H^{6}O^{4} + 2\,HO.$$

L'acide parellique forme avec la baryte un sel blanc insoluble à froid, soluble à l'ébullition et cristallisant en petits octèdres; il se décompose par l'ébullition dans l'eau en donnant du carbonate de baryte. L'acide parellique a donné à l'analyse par M. Schunck la composition suivante :

Carbone.	60,7
Hydrogène	3,3
Oxygène	36,0
	100,0

ROCCELLININE, $C^{36}H^{19}O^{14}$.

Cette substance est cristallisable en aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau, même bouillante; elle est peu soluble dans l'alcool et l'éther à froid, mais très-soluble dans l'alcool bouillant et assez soluble dans les dissolutions de potasse, de soude et d'ammoniaque : l'acide nitrique bouillant la change en acide oxalique.

On retire la roccellinine du *roccella tinctoria* en traitant ce lichen par la chaux et saturant par l'acide chlorhydrique, qui sépare un produit gélatineux, qu'on fait ensuite bouillir avec de l'alcool, qui change l'acide bêta-orsellique en éther orsellique sans altérer la roccellinine. L'eau bouillante qu'on ajoute dissout l'éther et laisse la roccellinine, qui est composée en moyenne de :

Carbone	62,55
Hydrogène	4,77
Oxygène	32,68
	100,00

ACIDE ÉVERNIQUE, $C^{34}H^{1}O^{14}$.

Cet acide est un isomère de la roccellinine, si les deux formules sont vraies; mais nous devons dire qu'elles sont également douteuses. L'acide évernique forme de petits cristaux jaunâtres et inodores,

Digitized by Google

insipides, insolubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et l'éther : ces dissolutions rougissent le tournesol; les cristaux sont anhydres; la chaleur décompose l'acide évernique à la distillation sèche, et donne de l'orcine et une huile empyreumatique.

L'acide évernique se dissout dans la potasse; l'évernate qui en résulte cristallise en aiguilles soyeuses; dans l'alcool faible si l'on fait bouillir pendant quelque temps il se forme de l'orcine et un autre acide, nommé *éverninique*. L'ammoniaque le dissout aussi : la liqueur exposée à l'air se colore en rouge foncé; avec la baryte, cet acide donne un sel peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool faible, dans lequel il cristallise en petits prismes.

M. Stenhouse a trouvé l'acide évernique dans l'*evernia prunastis*, en le traitant par la chaux; la dissolution filtrée saturée par l'acide chlorhydrique donne un précipité floconneux, qu'on lave à l'eau froide et que l'on traite ensuite par l'alcool faible à chaud sans faire bouillir; la dissolution filtrée donne par le refroidissement une masse de petits cristaux, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. Cet acide est composé en moyenne de :

Carbone.	61,62
Hydrogène.	5,08
Oxygène	33,30
	100,00

ACIDE ÉVERNINIQUE, $C^{18}H^{10}O^{8}$.

L'acide éverninique cristallise en flocons soyeux, blancs, insipides, inodores; à la distillation sèche il répand une odeur agréable, et il se forme un sublimé cristallin. L'acide éverninique est un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et l'éther, dans lesquels il cristallise : les cristaux sont anhydres; il se dissout dans la potasse comme l'acide évernique; mais par l'ébullition de cette dissolution il ne produit pas d'orcine, et sa solution ammoniacale ne rougit pas au contact prolongé de l'air.

Pour l'obtenir on fait bouillir l'évernate de potasse avec un excès d'alcali, que l'on sature ensuite par un courant de gaz acide carbonique; on concentre ensuite, ce qui donne des cristaux d'éverninate de potasse; après les avoir lavés avec de l'alcool froid, on les

Digitized by Google

dissout dans l'eau, on fait bouillir avec du charbon animal pour décolorer, puis on décompose par un acide.

L'acide éverninique forme avec la baryte un sel qui cristallise en prismes durs groupés et contenant de l'eau de cristallisation. L'acide éverninique a donné à l'analyse en moyenne :

Carbone.	59,37
Hydrogène.	5,72
Oxygène.	35,91
	101,00

ÉTHER ÉVERNINIQUE, $C^2 H^5 O, C^{16} H^8 O^6$.

L'éther éverninique cristallise en prismes; il est inodore, insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la potasse caustique, insoluble dans l'ammoniaque; il fond à + 56°. On l'obtient en faisant bouillir longtemps l'acide éverninique avec de l'alcool; en concentrant, l'éther cristallise. Ses analyses donnent en moyenne :

Carbone. :	63,01
Hydrogène.	7,04
Oxygène.	29,95
	100,00

ORCINE, $C^{14} H^8 O^4 — 2HO$.

L'orcine a été découverte par Robiquet; elle cristallise en prismes incolores, contenant 2 équivalents d'eau de cristallisation; elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et a une saveur sucrée désagréable. Les cristaux perdent leur eau dans le vide sec ; si on les chauffe, ils fondent à + 100°, et perdent de même leur eau. L'orcine exposée à l'air et à la lumière solaire rougit peu à peu. L'orcine anhydre chauffée brusquement à vase clos à + 290° distille sous la forme d'un liquide sirupeux, qui absorbe l'humidité de l'air et cristallise alors; si on la chauffe doucement dans le même appareil que pour l'acide benzoïque, elle se sublime en aiguilles. La densité de sa vapeur est de 5,7.

Digitized by Google

Le chlore décompose l'orcine : il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme un composé solide, soluble dans l'eau et l'alcool et cristallisant en aiguilles, fusibles à + 59°, et volatiles sans décomposition; il se forme en même temps une substance résineuse, d'une couleur foncée, qu'on nomme *chlororcine*, dont on débarrasse difficilement le composé cristallisable. Le brome donne des résultats semblables. La *bromorcine* cristallise en belles aiguilles soyeuses, fusibles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther : la potasse colore la bromorcine en brun violacé ; quand on l'étend d'eau, elle se dissout puis se colore en rouge brunâtre. Elle est composée de :

Carbone.	23,42
Hydrogène.	1,57
Brome.	66,29
Oxygène.	8,72
	100,00

L'acide nitrique dissout l'orcine à froid; si l'on chauffe il se dégage des vapeurs nitreuses ; il se forme d'abord une matière résineuse, et la liqueur rougit ; en continuant l'ébullition il se forme de l'acide oxalique.

L'orcine se dissout dans la potasse et la soude caustiques, elle absorbe alors rapidement l'oxygène de l'air, et se colore en rouge, puis en brun. L'orcine absorbe le gaz ammoniac : si l'on opère sous une cloche, en plaçant une capsule contenant de l'ammoniaque à côté d'une autre contenant de l'orcine, celle-ci se colore en brun et se transforme en orcéine. Le chlorure de chaux colore l'orcine en violet, puis la couleur brunit, et finit par devenir jaune.

L'orcine forme avec l'oxyde de plomb une combinaison qu'on obtient en précipitant l'orcine par le sous-acétate de plomb, ou l'orcine ammoniacale par le nitrate de plomb : l'orcinate de plomb est blanc ; il rougit pendant le lavage.

On obtient l'orcine par plusieurs procédés; celui de M. Stenhouse semble le meilleur. On fait un extrait calcaire avec des variétés de *roccella* ou de *lecanora*, on le concentre par l'ébullition pour réduire au quart du volume, on y fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter la chaux, on filtre, on évapore à consistance de sirop épais presque sec, et ce résidu est de l'orcine fondue. On le fait bouillir avec de l'alcool concentré, et l'on fait cristalliser ; on exprime les cristaux, qui sont rouges, entre plusieurs doubles de

Digitized by Google

papier à filtre, puis on les dissout dans l'éther anhydre, où ils se déposent en cristaux, qui sont de gros prismes.

BÊTA-ORCINE, $C^{38} H^{24} O^{10}$.

La bêta-orcine, qui se forme pendant la distillation sèche de l'acide usnique, cristallise en prismes terminés par des pyramides qui offrent beaucoup de troncatures; elle a une saveur un peu sucrée; elle est moins soluble dans l'eau froide que l'orcine, mais elle est très-soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther : ses dissolutions sont sans action sur les réactifs colorés.

Les cristaux de bêta-orcine chauffés à + 100° perdent de l'eau sans fondre; à une température plus élevée ils se subliment sans décomposition. Les alcalis caustiques ou carbonatés la colorent en rouge pourpre; avec l'ammoniaque elle prend une couleur rouge de sang ; le chlorure de chaux lui donne la même couleur, ce qui la distingue de l'orcine, qui dans ce cas prend une couleur violette.

ORCÉINE, $C^{14} H^{7} NO^{6}$.

L'orcéine est une substance d'une belle couleur rouge, amorphe, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très-soluble dans l'alcool : cette dissolution est d'une belle couleur écarlate; l'eau en précipite de l'orcéine; si l'on ajoute à la liqueur aqueuse, qui n'en contient que peu, un sel neutre, comme le sel marin ou de l'acide acétique, l'orcéine se précipite immédiatement en flocons : à la distillation sèche, l'orcéine se décompose, et dégage de l'ammoniaque.

L'orcéine se dissout dans les solutions alcalines; si l'on y ajoute une dissolution d'un sel métallique incolore, tel que l'alun ou un sel d'étain, on obtient des laques très-belles, généralement pourpres, mais dont la nuance varie. Sa dissolution dans l'ammoniaque additionnée d'acide chlorhydrique, puis traitée par une lame de zinc, à l'abri du contact de l'air, se décolore tout à fait, mais la liqueur exposée à l'air reprend assez rapidement sa couleur; si l'on y ajoute ensuite de l'ammoniaque, on obtient un précipité blanc, qu'on nomme *leucorcéine*, qui devient violet au contact de l'air.

Le chlore agit sur l'orcéine en dissolution dans l'eau ou dans

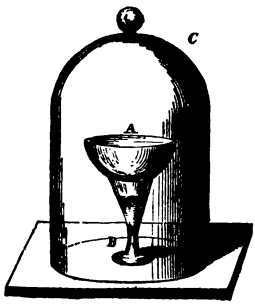
Digitized by Google

l'ammoniaque : la couleur devient jaune brun; ce produit, qu'on appelle *chlororcine*, est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

L'orcéine se trouve toute formée dans l'orseille du commerce, où elle est mêlée avec d'autres matières colorantes et un acide auquel M. Kane a donné le nom d'*érythroléique*, et une autre matière neutre, que le même chimiste nomme *azoérythrine*. L'orcéine s'y forme sous l'influence réunie de l'oxygène et de l'ammoniaque, qui séparément ne peuvent convertir l'orcine en cette substance. Dans cette réaction l'orcine se combine avec 1 équivalent d'ammoniaque en même temps que 4 équivalents d'oxygène interviennent en enlevant 2 équivalents d'hydrogène, auxquels 2 d'oxygène se substituent, et qu'il se produit 2 équivalents d'eau :

$$C^{14} H^{6} O^{4} + NH^{3} + O^{4} = C^{14} H^{7} NO^{6} + 2 HO.$$

Pour obtenir l'orcéine pure on met de l'orcine dans une capsule A (fig. 578), on la pose sur un verre à pied B contenant de l'ammoniaque liquide et placé sur un obturateur, on recouvre d'une cloche C, on laisse agir pendant vingt-quatre heures, on dissout le produit dans l'eau, on y ajoute de l'acide acétique, et l'orcéine se dépose en flocons.



(Fig. 578.)

La composition, calculée d'après la formule, diffère, d'une manière sensible, de celle qui a été trouvée par les analyses de M. Dumas et de M. Kane; celle de M. Dumas a été faite sur de l'orcine préparée directement, et celle de M. Kane sur celle qui avait été extraite de l'orseille du commerce.

	Dumas.	Kane (moyenne).	Calculée.
Carbone.	55,1	54,16	54,8
Hydrogène. . . .	5,2	5,13	4,5
Azote.	7,9	»	8,9
Oxygène.	31,8	»	31,8
	100,0		100,0

Digitized by Google

ORSEILLE.

La fabrication de l'orseille se fait sur une assez grande échelle; elle est généralement fondée sur une sorte de fermentation des lichens au moyen de matières contenant de l'ammoniaque ou pouvant en produire par leur décomposition; il y a en même temps absorption d'oxygène, et c'est alors que se produisent les matières colorantes, qui n'existent pas dans ces végétaux.

Les lichens doivent d'abord être nettoyés, pour enlever toutes les parties terreuses qui les souillent, puis à l'aide de meules on les réduit en poudre grossière, qu'on humecte fortement avec de l'urine, à défaut de carbonate d'ammoniaque, ou d'ammoniaque faible, dans de grands cuviers longs en bois, qu'on nomme *barques*. Le mélange forme une pâte que l'on brasse très-fréquemment, surtout pendant les quinze premiers jours; chaque fois que l'on brasse il faut recouvrir les barques avec soin, le reste du temps on les découvre, afin que la pâte puisse être exposée à l'action de l'air; après on les brasse moins souvent. Au bout d'un mois l'orseille est faite, mais on laisse ordinairement encore trois mois, en la remuant deux fois par jour; on la met alors en tonneaux par la livrer au commerce. Quand on se sert d'urine on ajoute un peu de chaux, afin de mettre en liberté la portion d'ammoniaque combinée avec les acides autres que l'acide carbonique; on arrose de temps en temps avec de l'urine ou avec de la dissolution de carbonate d'ammoniaque pendant le cours du premier mois. L'orseille a toujours une odeur désagréable. Dans quelques fabriques on ajoute de l'acide arsenieux, dans le but probablement de retarder la fermentation; on y ajoute quelquefois aussi de l'alun, ce qui donne à l'orseille un ton rouge, ou du carbonate de soude, qui fait passer la couleur au violet.

L'orseille peut être obtenue plus rapidement et presque pure au moyen du procédé de M. Freson. Les lichens purifiés sont pulvérisés, comme dans l'ancien procédé, sous des meules en pierre, en faisant intervenir un courant d'eau convenable dans la trémie qui contient les lichens : ils forment ainsi une bouillie, dont on retire l'orseille par des lavages à l'eau simple, froide ou chaude : on réunit ces eaux dans une cuve à filtrer pour les avoir claires : elles contiennent la matière qui doit se changer en orcéine et d'autres substances : les liqueurs filtrées tombent dans une cuve à décanter munie de robinets à diverses hauteurs; quand elle est remplie on y

Digitized by Google

ajoute du bichlorure d'étain ; on agite pour mêler parfaitement : la matière colorante forme alors successivement un précipité, qu'on laisse déposer, et l'eau éclaircie est décantée par les robinets qui se trouvent au-dessus du dépôt. On peut aussi recevoir le dépôt sur des filtres semblables à ceux dont on se sert pour le carmin d'indigo. Les liqueurs filtrées ou décantées sont d'un blond foncé, le précipité est d'un blanc verdâtre ; on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que cette eau ne présente plus de réaction acide, et on laisse égoutter jusqu'à ce que la pâte se fendille.

Pour transformer cette pâte en orseille on la met dans une barque en bois, on l'arrose avec de l'ammoniaque ; on brasse très souvent pendant les premiers jours : la couleur commence à paraître au bout de quinze jours, l'orseille est achevée au bout d'un mois ; elle est sous la forme d'une pâte liquide ; on la sèche à l'étuve pour la réduire en poudre.

Les eaux du premier lavage employées pour nettoyer les lichens sont soumises aux mêmes opérations, mais à part, car elles donnent une orseille de qualité inférieure.

ACIDE ÉRYTHRIQUE, $C^{40}H^{22}O^{20}$.

On est parvenu à extraire de quelques lichens un certain nombre d'autres substances, acides ou neutres ; M. Stenhouse a ainsi obtenu un acide qu'il a nommé érythrique, qui est cristallin, incolore, insipide, inodore, très-peu soluble dans l'eau, qui à l'ébullition n'en prend que $\frac{1}{250}$. Cet acide est assez soluble dans l'alcool, l'éther et les dissolutions alcalines ; la dissolution dans l'ammoniaque rougit au contact de l'air.

Lorsqu'on fait bouillir longtemps de l'eau de baryte ou de chaux avec de l'acide érythrique, cet acide se sépare en donnant deux composés : l'un est la *picroérythrine*, qui peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau bouillante, cristallise, est inodore, d'une saveur amère et se dissout dans les liqueurs alcalines. Ces dissolutions rougissent au contact de l'air. Si l'on fait bouillir très-longtemps l'acide érythrique avec les eaux de baryte ou de chaux employées en excès, la picroérythrine qui se forme d'abord se change en *érythroglucine*, $C^8H^{10}O^8$, laquelle cristallise en gros prismes par le refroidissement de sa dissolution dans l'alcool bouillant.

Digitized by Google

a une saveur sucrée, est très-peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, et n'est précipitée par aucune dissolution métallique. Les dissolutions alcalines caustiques ou carbonatées sont ainsi que le chlorure de chaux sans action sur l'érythroglucine; l'acide nitrique la change en acide oxalique. A la distillation sèche l'érythroglucine se décompose en donnant des huiles empyreumatiques et répandant une odeur de caramel : cette substance présente ainsi un assez grand nombre de caractères propres aux sucres; cependant on n'a pas réussi à la faire fermenter.

On obtient l'acide érythrique en faisant bouillir le *roccella Montagnei* avec de l'eau : la liqueur filtrée bouillante abandonne des flocons d'acide érythrique, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on dissout ensuite dans l'alcool bouillant pour les purifier.

M. Kane a trouvé encore dans l'orseille du commerce deux substances, insolubles dans l'eau. L'une, qu'il nomme *azoérythrine*, est également insoluble dans l'alcool et l'éther, mais elle se dissout dans les alcalis : la liqueur a une couleur rouge vineux. L'autre, qu'il appelle *acide érythroléique*, est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les dissolutions alcalines; son insolubilité dans l'eau est moindre que celle de l'azoérythrine; ses dissolutions alcalines sont d'un rouge pourpre. M. Kane n'a donné ni leurs analyses ni leurs formules.

Le lichen d'Islande a fourni à MM. Knop et Schnedermann deux acides. Pour les obtenir, ces chimistes traitent pendant un quart d'heure environ le lichen par de l'alcool bouillant et du carbonate de potasse en petite quantité : l'acali se combine avec les deux acides *cétrarique* et *lichenstéarique ;* les sels formés se dissolvent dans l'alcool; on filtre pour décomposer par l'acide chlorhydrique : les deux acides devenus libres se déposent.

On traite le dépôt lavé à l'eau froide par 8 à 10 fois son poids d'alcool faible bouillant, qui ne dissout que l'acide lichenstéarique ; par le refroidissement la liqueur filtrée le laisse déposer en cristaux, qui sont des tables rhomboïdales incolores, inodores, d'une saveur âcre, et ressemblant à un acide gras : ces cristaux fondent à + 120°, en une huile transparente, qui par le refroidissement se prend en une masse cristalline. Sa formule est $C^{29} H^{25} O^{6}$.

L'acide cétrarique, que l'alcool étendu n'a pas dissous, est mêlé avec une matière verte, dont on le débarrasse en le lavant avec un mélange d'éther et d'un peu d'essence; puis on le dissout dans l'alcool concentré bouillant, d'où par le refroidissement il se dépose

Digitized by Google

en aiguilles fines; pour le décolorer on redissout ces cristaux dans l'alcool, on fait bouillir avec du noir animal lavé à l'acide, et l'on filtre bouillant pour faire cristalliser.

Dans cet état l'acide cétrarique n'est pas encore pur : on le dissout dans une faible lessive de potasse caustique, qui ne dissout pas les corps étrangers qui y sont mêlés, on filtre et l'on décompose par l'acide chlorhydrique, qui fait déposer l'acide cétrarique, on lave le dépôt à l'eau froide, puis on le dissout une dernière fois dans l'alcool bouillant.

L'acide cétrarique cristallise en aiguilles extrêmement fines, blanches, éclatantes, qui ont une saveur amère; il est très-peu soluble dans l'éther, très-soluble dans l'alcool concentré bouillant, très-peu dans l'alcool faible. Sa formule est $C^{34} H^{16} O^{15}$.

TOURNESOL.

Les lichens, au moyen desquels on obtient l'orseille, et de là toutes les substances, colorées ou non, dont nous venons de parler, donnent aussi cette couleur bleue nommée tournesol, dont on fait un si fréquent usage dans les laboratoires pour reconnaître si des substances sont acides ou basiques.

On a vu que sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque les lichens produisaient l'orseille, par suite d'une fermentation particulière; mais si à l'ammoniaque on ajoute un carbonate alcalin, ou même par l'action seule de l'ammoniaque et de l'air, s'il y a un excès d'ammoniaque et si on la laisse agir suffisamment longtemps, on obtient une couleur bleue; cependant comme en présence d'un carbonate alcalin le résultat est plus certain et plus prompt, l'usage est de s'en servir : M. Gélis pense même, d'après ses expériences, que sans cette intervention cette couleur ne se produit pas.

La nouvelle matière colorante se produit certainement par suite de l'altération de l'orcine, puisqu'on n'en trouve plus dans le tournesol, qui ne contient pas non plus d'orcéine ni d'acides lécanorique et érythrique. La couleur bleue est le résultat de la combinaison de la nouvelle matière colorante avec l'alcali; car si l'on sature ce dernier la couleur bleue disparaît et passe au rouge, qui est la couleur propre de la substance isolée; mais cette couleur n'est pas de l'orcine, puisque cette dernière ne forme pas de combinaison bleue avec les alcalis.

M. Kane a publié un long travail sur le tournesol; il y a constaté

Digitized by Google

la présence de quatre substances différentes, qu'il nomme *spaniolitmine*, dont la formule serait $C^{18} H^{7} O^{16}$; *érythroléine*, à laquelle il donne pour formule $C^{26} H^{22} O^{4}$; *érythrolitmine*, $C^{28} H^{23} O^{18}$, et *azolitmine*, $C^{18} H^{10} N O^{10}$ ou $C^{14} H^{7} N O^{8}$.

Voici comment procède M. Kane pour obtenir ces substances : Il épuise les pains de tournesol, pulvérisés, avec de l'eau bouillante, qu'on filtre; le résidu est d'un bleu pâle; on le traite par l'acide chlorhydrique en léger excès, après l'avoir délayé avec de l'eau : il se forme des flocons rouges, qu'on lave et que l'on dessèche.

La dissolution aqueuse contient seulement la spaniolitmine et une très-faible quantité d'azolitmine. Les flocons secs obtenus par l'acide chlorhydrique sont épuisés par l'alcool bouillant, qui filtré est évaporé à siccité au bain-marie. Le résidu est un mélange d'érythroléine et d'érythrolitmine; on le met en digestion avec de l'éther bouillant, qui ne dissout que l'érythroléine, qui est d'un beau rouge. La partie insoluble dans l'eau et l'alcool est l'azolitmine, dont la couleur est d'un brun rouge. Toutes ces substances rouges deviennent bleues en se combinant avec la potasse ou la soude.

Pour séparer les matières colorantes du tournesol, M. Gélis a employé un autre procédé : Il commence, comme M. Kane, par épuiser le tournesol par l'eau; mais ensuite il traite le résidu insoluble par une faible dissolution alcaline caustique bouillante; après un certain temps d'ébullition il filtre, et réunit à cette dissolution celle qui a été obtenue avec l'eau seule; il y verse une solution de sous-acétate de plomb, qui donne un précipité d'un beau bleu; la liqueur est complétement décolorée si la quantité d'alcali a été suffisante : le précipité est lavé par décantation jusqu'à ce que la liqueur se colore légèrement, parce que dès que l'eau de lavage ne contient plus de sels elle dissout les traces du précipité.

Le précipité mis en suspension dans l'eau est traité par un courant de gaz acide sulfhydrique jusqu'à la décomposition complète des combinaisons de plomb; on laisse la matière perdre spontanément par l'exposition à l'air l'excès d'hydrogène sulfuré; puis on recueille le dépôt sur un filtre pour le traiter par de l'eau ammoniacale, afin de dissoudre les matières colorantes.

Cette dissolution filtrée est saturée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique : il se forme des flocons rouges, qu'on recueille sur un filtre. La liqueur filtrée ne contient qu'une très-faible quantité d'une matière colorante brune, que ce chimiste désigne par la lettre α.

Digitized by Google

Les flocons rouges du filtre sont épuisés par l'éther, qui prend une couleur orangée ; cette dissolution laisse par l'évaporation spontanée un résidu d'un rouge éclatant, composé d'une masse de petites aiguilles : c'est la matière odorante β de M. Gélis ; elle est soluble en violet dans les alcalis.

L'éther laisse un résidu très-abondant, que l'on traite par l'alcool à plusieurs reprises ; on laisse évaporer spontanément, et l'on obtient une grande quantité d'un produit rouge pourpre à reflets dorés, d'une nuance magnifique. Ce produit, qui est le plus abondant du tournesol, est la couleur γ de M. Gélis.

Enfin, le produit qui n'est soluble que dans les liqueurs alcalines est désigné par δ. Les trois derniers produits contiennent de l'azote. Suivant M. Gélis, il n'y a que la couleur α qui n'en contient pas.

Toutes les matières contenues dans le tournesol perdent leur couleur sous l'influence des corps réducteurs. Selon M. Kane, l'hydrogène sulfuré, le protochlorure d'étain agissent ainsi ; mais il suffit de les exposer à l'air pour que les couleurs se reproduisent.

TOURNESOL EN DRAPEAUX.

Dans le commerce on trouve sous ce nom des morceaux de toile colorée en bleu ; mais cette matière colorante n'a rien de commun avec le tournesol produit par les lichens : elle est retirée de la morelle, espèce d'euphorbiacée dont le nom est *croton tinctorium*. Selon M. Joly, la matière colorante se trouve dans tout le tissu cellulaire du végétal ; mais elle ne se manifeste que lorsque la plante morte est exposée à l'air.

Par les acides cette couleur passe du bleu au rouge jaunâtre ; si ensuite l'on ajoute un alcali en excès, la liqueur ne redevient pas bleue, elle tourne au vert comme la teinture de violette.

Cette matière est employée pour colorer des liqueurs, des conserves et les fromages de Hollande. C'est principalement au Grand-Gallargues, dans le département du Gard, que se fabrique le tournesol en drapeaux. On recueille les fruits et les sommités de la plante, on en exprime le suc, et l'on y plonge des morceaux de grosse toile, qu'on sèche et suspend ensuite au-dessus de tas de fumier de cheval ou de mulet ; on les retourne de temps en temps pour que les émanations agissent également des deux côtés ; dès que la couleur est devenue d'un beau bleu, on enlève ces toiles, parce que si elles étaient exposées plus longtemps à ces émanations

Digitized by Google

la couleur prendrait une teinte jaunâtre. Après cette première opération, on sèche les toiles et on les plonge dans un mélange de suc de morelle et d'urine, après quoi on les suspend au soleil dans un lieu exposé au vent.

MATIÈRES COLORANTES DU CARTHAME.

Les fleurs du *carthamus tinctorius* contiennent deux matières colorantes, une jaune, qui est soluble dans l'eau et n'est propre à aucun usage ; l'autre rouge, qui est employée en teinture à fabriquer le rouge dont les dames font usage sous le nom de rouge végétal : on lui donne le nom de *carthamine*.

Pour enlever le principe jaune, on lave le carthame jusqu'à ce que l'eau soit incolore : c'est ainsi qu'on le trouve dans le commerce sous le nom de *carthame lavé ;* lorsqu'on veut en retirer la matière colorante, on ajoute un peu d'acide acétique aux eaux de lavage, puis de l'acétate de plomb, qui précipite des substances gommeuses et albuminoïdes ; on filtre, et l'on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution : il se forme un précipité floconneux, orangé, qui est une combinaison de l'oxyde de plomb avec la matière colorante ; on le lave par décantation, et on le décompose par l'acide sulfurique étendu ; on filtre, on précipite l'excès d'acide sulfurique par de l'acétate de baryte ; on filtre de nouveau, et l'on concentre la liqueur par la distillation, pour éviter le contact de l'air, qui altère promptement cette couleur ; on l'amène à une consistance de sirop. Quand ce résidu est refroidi, on le traite par l'alcool absolu, qui laisse les substances étrangères et ne dissout que la matière colorante; on évapore de nouveau par la distillation, et l'on traite le résidu par l'eau, qui ne dissout pas les parties qui ont été altérées.

La dissolution a un pouvoir colorant considérable, mais elle ne peut être employée, parce qu'elle s'altère très-rapidement au contact de l'air et devient brune. Elle a une odeur particulière, une saveur amère et une réaction acide : c'est la substance α.

M. Schlieper, qui a examiné ces combinaisons avec l'oxyde de plomb, donne à celle qui est en flocons d'un jaune foncé la formule $(PbO)^3, C^{16} H^{10} O^{10}$, et à celle que le plomb forme avec la matière oxydée la formule $PbO, C^{24} H^{12} O^{13}$.

Digitized by Google

CARTHAMINE, $C^{28} H^{16} O^{14}$.

Le principe rouge ou β du carthame, ou carthamine, est une matière pulvérulente, qui vue en masse paraît verte à la surface avec un éclat métallique; sous une petite épaisseur elle est d'une belle couleur pourpre; elle est presque insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool; elle rougit le papier de tournesol; elle est insoluble dans les acides, très-soluble dans les alcalis; ses dissolutions sont incolores ou jaunâtres, et elles cristallisent par la concentration. Sa dissolution ammoniacale donne avec l'acétate de plomb un précipité brun rouge, dont la composition n'est pas constante.

Pour obtenir la carthamine, après avoir épuisé le carthame par l'eau acidulée avec l'acide acétique, on l'épuise avec une faible dissolution de carbonate de soude; on trempe dans cette liqueur deux écheveaux de coton, et l'on sature le carbonate de soude avec de l'acide acétique ou mieux de l'acide citrique, qui précipitent la carthamine sur le fil; on lave parfaitement les écheveaux, puis on les trempe dans une dissolution faible de carbonate de soude, qui dissout de nouveau la matière colorante; on filtre, puis au moyen de jus de citron filtré on sature l'alcali, et la carthamine pure se dépose; on décante, on recueille sur un filtre, on lave et l'on dessèche : alors la carthamine est très-pure. Sa composition déduite en moyenne des analyses de M. Schlieper et de la formule est :

		Calculée.
Carbone.	56,900. . . .	56,75
Hydrogène. . . .	5,603. . . .	5,40
Oxygène.	37,497. . . .	37,85
	100,000	100,00

MATIÈRE COLORANTE DE LA COCHENILLE; CARMINE; ACIDE CARMINIQUE, $C^{28} H^{14} O^{16}$.

La cochenille contient une matière colorante très-riche de ton, obtenue d'abord par Pelletier et Caventou, qui lui ont donné le nom de *carmine*. Cette substance, qui cristallise, est d'un rouge pourpre; soluble dans l'eau et l'alcool, elle est insoluble dans l'é-

Digitized by Google

ther ; mais il résulte d'un travail de M. Warren de la Rue qu'elle n'est autre chose que de l'*acide carminique* impur.

Il est fort difficile d'obtenir très-pur l'acide carminique ; il est surtout presque impossible de lui enlever complétement l'acide phosphorique qui l'accompagne. L'acide carminique est sous forme d'une masse amorphe, friable, pourpre, fusible à + 136° sans décomposition ; au delà de cette température cet acide se décompose en distillant un liquide acide ; quand on le calcine il se boursoufle, donne des vapeurs rouges, qui se condensent sans donner de produits huileux.

Le chlore, le brome et l'iode attaquent fortement l'acide carminique ; le brome le transforme en une substance jaune, soluble dans l'alcool.

MM. Pelletier et Caventou obtenaient la carmine en traitant par l'éther la cochenille réduite en poudre, afin de dissoudre la matière grasse ; puis ils traitaient le résidu par l'alcool bouillant, qu'ils distillaient en partie au bain-marie pour concentrer la liqueur : de cette manière la carmine cristallisait par le refroidissement.

L'acide carminique a été obtenu par M. Warren de la Rue en faisant bouillir la cochenille en poudre avec quarante fois son poids d'eau ; la dissolution, passée à travers un linge, puis concentrée à moitié, est précipitée par une dissolution d'acétate de plomb à laquelle on ajoute un peu d'acide acétique ; il faut éviter d'en mettre un excès ; on lave le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus précipitée par une solution de sublimé corrosif, ce qui indique que toutes les matières azotées sont enlevées.

Le précipité est alors délayé dans de l'eau afin de le décomposer par le gaz sulfhydrique en excès ; quand le sulfure de plomb est déposé, on voit que la liqueur est devenue d'un rouge foncé : on chasse l'excès d'acide sulfhydrique de la liqueur filtrée, l'on précipite une seconde fois par l'acétate de plomb acidulé, l'on traite ce nouveau dépôt comme le premier par l'acide sulfhydrique : la liqueur filtrée est alors évaporée au bain-marie, dont on n'élève pas la température au delà de + 38°, et l'on achève de dessécher dans le vide sur l'acide sulfurique : le produit est très-acide, il a l'odeur du sucre brûlé, une couleur rouge pourpre foncé : pour le purifier on en dissout les $\frac{7}{8}$ dans l'alcool absolu bouillant ; on dissout dans l'eau le $\frac{1}{7}$ mis en réserve pour le précipiter par l'acétate de plomb : il donne un dépôt de carminate de plomb, qui est lavé

Digitized by Google

avec un peu d'eau, puis ajouté à la dissolution alcoolique, dans le but de précipiter l'acide phosphorique en laissant en digestion ; la liqueur est ensuite filtrée ; on y ajoute de l'éther, qui précipite une matière azotée, on filtre, et l'on évapore par la distillation pour dessécher dans le vide.

L'acide carminique ainsi purifié est alors composé, selon M. Warren de la Rue, de :

Carbone.	54,19
Hydrogène	4,52
Oxygène	41,29
	100,00

L'acide nitrique attaque l'acide carminique à chaud, même quand il est étendu : il se forme de l'acide oxalique et un acide particulier, l'acide *nitrococcusique*, dont la formule est $C^{16} H^{5} N^{3} O^{18} + 2 HO$, lequel cristallise en tables rhomboïdales de couleur jaune ; il est très-soluble dans l'eau, surtout à chaud, soluble aussi dans l'alcool et l'éther : ces dissolutions tachent la peau en jaune ; cet acide forme des sels solubles dans l'eau et quelquefois dans l'alcool. Le nitrococcusate de potasse cristallise en petits prismes jaunes, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Le sel formé par l'ammoniaque cristallise en aiguilles volatiles. Le sel de cuivre est vert pomme, et cristallise en aiguilles ; celui d'argent cristallise en longues aiguilles. M. Warren de la Rue donne la composition suivante à l'acide nitrococcusique :

Carbone.	33,45
Hydrogène	1,74
Azote.	14,63
Oxygène.	50,18
	100,00

Pour obtenir cet acide pur, M. de la Rue attaque l'acide carminique par l'acide nitrique d'une densité de 1,4 ; quand la réaction est achevée, la matière se prend en une masse composée de cristaux d'acide oxalique et d'acide nitrococcusique, qu'on dissout dans l'eau bouillante pour précipiter par le nitrate de plomb ; on filtre, puis on décompose le précipité par l'acide sulfhydrique : par sa concentration la liqueur filtrée donne des cristaux d'acide oxalique ; la liqueur filtrée sur le précipité d'oxalate de plomb donne un nouveau dépôt de cet oxalate ; on filtre, et l'on concentre fortement

Digitized by Google

la liqueur, qui donne alors des cristaux d'acide nitrococcusique, que l'on purifie en les dissolvant dans une petite quantité d'eau bouillante.

La cochenille est employée dans la teinture de la laine et de la soie pour leur donner les couleurs écarlate, cramoisie et quelquefois le rouge turc, en fixant la matière colorante au moyen de l'alun, de la crème de tartre ou du mordant d'étain. Les couleurs qu'on obtient sont très-belles, mais peu solides : l'eau et les alcalis tachent les étoffes qui ont reçu cette teinture. Le *carmin* qui est employé pour l'aquarelle et le lavis est préparé en traitant par de l'alun, de la crème de tartre ou du bioxalate de potasse la décoction de cochenille filtrée. Quand on ajoute un carbonate alcalin à cette décoction avant d'y ajouter l'alun, on obtient un précipité d'alumine qui entraîne la matière colorante; c'est ce que l'on nomme *laque carminée*.

ORCANETTE.

L'orcanette est la racine de l'*anchuta tinctoria*, dont l'écorce contient une matière colorante d'un rouge brun, à laquelle on a donné le nom d'*anchutine*, qui a été isolée par Pelletier et dont la formule peu probable est $C^{35} H^{20} O^{8}$. Elle est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et l'acide acétique. Quand on fait bouillir la dissolution alcoolique d'anchutine, elle se décompose : il se dégage de l'acide carbonique et il se dépose des flocons verts d'une substance dont la formule est $C^{34} H^{22} O^{8}$. L'anchutine fond à $+ 60^{0}$; à une température un peu plus élevée elle se réduit en vapeurs violettes. Le chlore et les acides la détruisent facilement; les alcalis la colorent en bleu.

Pour extraire l'anchutine on épuise l'orcanette par l'eau, on sèche le résidu, qu'on traite ensuite par l'alcool, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique; on filtre, et l'on évapore à consistance sirupeuse : on traite alors l'extrait par l'éther pour dissoudre l'anchutine, qui est composée de :

	Pelletier.	Bolley et Widler.
Carbone.	71,18	71,33
Hydrogène. . . .	6,83	7,00
Oxygène	21,99	
	100,00	

Digitized by Google

ROCOU.

Le rocou est préparé au Brésil, à la Guiane, au moyen des graines du *bixa orellana*. Cette substance était employée par les naturels du pays pour colorer leur peau ; il paraît que le rocou qu'ils préparent est de qualité supérieure à celui que font les Européens : on s'en sert pour teindre la soie, le bois, la cire, le beurre, le fromage.

M. Chevreul a retiré du rocou une couleur rouge orangé qu'on nomme *bixine*. Cette substance est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther et les dissolutions alcalines ; elle est hygrométrique. On l'extrait en épuisant le rocou au moyen d'une lessive faible de carbonate de soude ; on concentre la liqueur, puis on la neutralise au moyen de l'acide chlorhydrique : la bixine se précipite en flocons. Sa formule serait, selon M. Kerndt, $C^{16} H^{13} O^{2}$.

Si l'on commence par épuiser le rocou au moyen de l'eau seule, on lui enlève une autre matière colorante, qui est jaune, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et que M. Chevreul nomme *orelline*. Selon M. Kerndt, la bixine humide se transformerait en partie en orcelline au contact de l'air.

MATIÈRE COLORANTE DU SANTAL, SANTALINE, $C^{30} H^{14} O^{10}$.

Le bois de santal (*pterocarpus santalinus*) contient une matière colorante rouge, qui a été nommée *santaline* ; elle est presque insoluble dans l'eau, même quand elle est bouillante, ce qui permet de distinguer facilement le bois de Santal de celui du Brésil ; elle a l'aspect d'une résine rouge ; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et dans les lessives alcalines, qui se colorent alors en rouge violacé : ces dissolutions sont précipitées par presque toutes les dissolutions métalliques.

On extrait la santaline en réduisant le bois de santal en poudre et en l'épuisant par l'alcool, dans un appareil à déplacement, puis en distillant au bain-marie. L'analyse de la santaline a donné à MM. Wey et Haeff :

Carbone	65,7
Hydrogène. . . .	5,1
Oxygène	29,2
	100,0

Digitized by Google

MATIÈRE COLORANTE DE LA CAROTTE, CAROTINE.

La carotine a été découverte dans la carotte (*daucus carota*), par M. Wackenroder; elle est cristallisable, d'un brun rougeâtre; elle fond à + 168°; elle est inflammable; elle est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, mais très-soluble dans le sulfure de carbone. Le chlore la décolore en produisant un composé chloré.

Pour obtenir la carotine, on râpe des carottes fraîches, on en exprime le suc, on le filtre, on l'étend de 4 fois son volume d'eau, et l'on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, qui précipite la carotine en même temps qu'une huile et de l'albumine. Pour purifier la carotine on la fait bouillir dans une lessive alcaline, qui coagule le reste d'albumine et dissout l'huile, mais non la carotine; on lave le dépôt, on le chauffe avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, on le lave pour enlever les sels; on l'épuise ensuite par l'alcool à 90° c., puis par l'alcool absolu, afin d'enlever toutes les matières grasses. Le résidu séché au bain-marie est enfin traité par le sulfure de carbone, qui dissout la carotine; on filtre rapidement en couvrant l'entonnoir avec un obturateur, et l'on concentre par l'évaporation à vase clos pour faire cristalliser. Selon M. Zeise la carotine ne contient pas d'oxygène; ce serait un carbure d'hydrogène dont la formule serait $C^4 H^5$.

SAFRANINE.

M. Henry a extrait du safran (*crocus sativus*) une matière colorante rouge écarlate, à laquelle il a donné le nom de safranine; elle est amère, très-soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther; l'acide sulfurique la colore en bleu, l'acide nitrique en vert. Pour l'obtenir il suffit de faire un extrait aqueux de safran en consistance de sirop et de l'agiter avec l'alcool; on filtre, et l'on distille l'alcool au bain-marie.

MATIÈRES COLORANTES JAUNES.

QUERCITRON, QUERCITRINE, $C^{16} H^7 O^9$, HO.

M. Chevreul a extrait du quercitron (*quercus nigra*) une matière jaune, d'une saveur amère, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans

Digitized by Google

l'alcool, qui à la dissolution sèche se sublime en partie, et dont les vapeurs en se condensant forment des aiguilles jaunes : il reste une assez grande quantité de charbon. Les acides étendus la dédoublent en glucose et en *quercétine*, substance cristallisable, incolore, insipide, fusible, inaltérable à l'air, et soluble dans l'eau, l'alcool, l'ammoniaque et l'acide acétique, que M. Rigaud a obtenue en faisant bouillir pendant quelque temps la quercitrine avec de l'acide sulfurique très-étendu. Selon lui la quercétine est composée de :

Carbone.	59,75
Hydrogène.	3,73
Oxygène.	36,52
	100,00

Chauffée sur une lame de platine, elle fond et brûle avec une flamme fuligineuse. La quercétine est colorée par les alcalis d'abord en vert, puis en jaune orangé ; elle forme des précipités jaunes avec l'acétate de plomb, le protochlorure d'étain et l'acétate de cuivre. Le perchlorure de fer ne donne pas de précipité : la couleur passe au vert foncé. La quercétine distillée avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse donne de l'acide formique.

M. Chevreul a obtenu la quercétine en traitant par l'alcool le quercitron réduit en poudre : la dissolution filtrée est traitée par la gélatine ou mieux par l'albumine ou la chaux, afin de précipiter le tannin; on filtre, on évapore à consistance d'extrait, et l'on traite par l'alcool. L'analyse lui a donné la composition suivante :

Carbone.	52,17
Hydrogène.	3,80
Oxygène.	39,13
Eau.	4,90
	100,00

MATIÈRE COLORANTE DE LA RACINE DE CURCUMA, CURCUMINE.

La curcumine cristallise en lames minces, transparentes, couleur cannelle ; elle est jaune quand elle est en poudre ; elle fond à + 40°, et présente alors un peu l'apparence d'une résine ; exposée à l'air elle blanchit; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Les acides sulfurique, phosphorique et chlorhydrique la dissolvent sans la décomposer : ces dissolutions ont une couleur cra-

Digitized by Google

moisie; l'eau l'en précipite sous la forme de flocons jaunes; l'acide nitrique la décompose; l'acide borique ajouté à une dissolution alcoolique de curcumine n'en altère pas la couleur; si l'on concentre par l'évaporation, il reste une combinaison de couleur cramoisie.

Les alcalis donnent à la curcumine une teinte d'un beau rouge; si l'on sature l'alcali, la couleur redevient jaune. C'est pourquoi le papier coloré par le curcuma est employé dans les laboratoires pour reconnaître l'alcalinité des liqueurs : les sels de plomb et d'urane font éprouver la même altération à la couleur du curcuma.

L'extraction de la curcumine s'opère en épuisant par l'eau bouillante la racine de curcuma réduite en poudre, afin d'enlever les matières gommeuses et autres qui sont solubles dans l'eau; on dessèche le résidu, qu'on traite par l'alcool bouillant, lequel dissout la curcumine ainsi qu'un peu de matière extractive; on distille, puis on achève l'évaporation à siccité au bain-marie : la masse brune qui reste est traitée par l'éther, qui laisse du chlorure de calcium et de la matière extractive, mais qui dissout avec la curcumine un peu d'une huile essentielle. On distille l'éther, on reprend le résidu par l'alcool, on précipite la curcumine par l'acétate de plomb; l'essence reste en dissolution dans l'alcool; on décante, on lave avec un peu d'alcool, puis on met le précipité en suspension dans l'eau, et l'on décompose par l'acide sulfhydrique. Le sulfure de plomb se dépose avec la curcumine; on filtre le précipité, on le lave un peu à l'eau pure, et on le dessèche à une douce chaleur pour le traiter par l'éther bouillant, qui, filtré et évaporé doucement, laisse cristalliser la curcumine pure. Cette substance contient, d'après la moyenne des analyses de M. Vogel jeune :

Carbone.	68,56
Hydrogène	7,38
Oxygène	24,06
	100,00

MATIÈRE COLORANTE DE LA GAUDE, LUTÉOLINE.

La lutéoline a été retirée de la gaude (*reseda luteola*) par M. Chevreul; elle est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther; elle est volatile : ses vapeurs en se condensant produisent de belles aiguilles jaunes.

Les acides ne l'altèrent pas, mais rendent sa couleur plus pâle.

Digitized by Google

La lutéoline forme avec la potasse une combinaison d'un jaune doré, qui brunit promptement en absorbant l'oxygène de l'air. On l'obtient en épuisant la gaude par l'eau bouillante; on évapore à siccité, puis on sublime. La lutéoline forme avec l'alumine, le protochlorure d'étain et les sels de plomb des laques d'un beau jaune. La gaude est employée en teinture pour obtenir de beaux jaunes, qui sont solides; la laque obtenue au moyen de l'alun est employée pour colorer les dragées.

MATIÈRE COLORANTE DE LA GRAINE DE PERSE, CHRYSORHAMNINE, $C^{23} H^{11} O^{11}$.

La graine de Perse, nerprun des teinturiers, est le fruit du *rhamnus amygdalinus*, *r. oleoides*, *r. saxatilis*. M. Kane en a extrait une matière qui cristallise en belles aiguilles d'un jaune d'or, courtes, soyeuses; elle est presque insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante, dont le refroidissement ne la sépare pas; elle est transformée en un autre corps, nommé *xanthorhamnine*. M. Kane l'a nommée *chrysorhamnine*. Elle se dissout dans l'alcool, mais elle s'altère quand on évapore la dissolution; elle est très-soluble dans l'éther, et cristallise sans altération par l'évaporation spontanée. Les acides ne paraissent pas agir sur ce composé; les alcalis dissolvent la chrysorhamnine en l'altérant; l'acétate de plomb la précipite en jaune. Pour extraire cette substance on traite les baies par l'éther bouillant. Elle est composée de :

Carbone	58,23
Hydrogène.	4,64
Oxygène.	37,13
	100,00

XANTHORHAMNINE, $C^{23} H^{12} O^{14}$.

La xanthorhamnine existe toute formée dans les baies du *xanthorhamnus*, qui sont d'un brun foncé et ridées; elle se forme, comme on l'a vu précédemment, par l'altération de la chrysorhamnine quand on fait bouillir longtemps au contact de l'air sa dissolution aqueuse.

Digitized by Google

La xanthorhamnine est solide, brune, fusible un peu au-dessous de 100° en perdant de l'eau jusqu'à la température de + 200°; si l'on chauffe un peu plus fortement, elle se décompose. Elle est très-soluble dans l'eau et l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther; la dissolution est verte, elle est précipitée par les acétates neutre et basique de plomb. D'après les analyses de M. Kane, elle est composée de :

Carbone.	52,67
Hydrogène.	4,58
Oxygène.	42,75
	100,00

On voit qu'elle doit être regardée comme produite par l'oxydation de la chrysorhamnine.

JAUNE INDIEN. — PURRÉE — ACIDE EUXANTHIQUE ou PURRÉIQUE, $C^{42}H^{18}O^{22}$ ou $C^{42}H^{17}O^{21}HO$:

Le jaune indien, qu'on nomme aussi *purrée*, vient de la Chine et de l'Inde; on ignore ce qui le produit; on croit que cette substance est extraite d'un bézoard, ou qu'elle est un dépôt qui se forme dans les urines de chameau, d'éléphant ou de buffle. C'est une très-belle couleur, fort estimée des peintres.

Laurent, MM. Erdmann et Stenhouse ont examiné le jaune indien; ils ont trouvé qu'il était composé d'un acide, nommé *euxanthique*, qui y est combiné avec de la magnésie, et accompagné de benzoate de potasse et d'une matière poisseuse, brune, qui a une odeur d'excréments.

L'acide euxanthique cristallise en aiguilles d'un jaune pâle, groupées en étoile, dans une dissolution aqueuse; sa dissolution alcoolique produit de plus gros cristaux : il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Les cristaux chauffés à + 130° perdent 11 pour 100 d'eau; à la distillation sèche cet acide fond et se décompose; il se sublime un nouveau produit, qu'on nomme *euxanthone*, et qui est jaune.

Le chlore et le brome réagissent sur l'acide euxanthique délayé dans l'eau; il se forme des combinaisons dans lesquelles ces deux

Digitized by Google

corps entrent par substitution, et qu'on nomme acide *bichloreuxanthique* et *bibromeuxanthique*.

Le gaz chlorhydrique en passant à travers une dissolution d'acide euxanthique dans l'alcool absolu y produit au bout d'un certain temps un dépôt floconneux cristallin d'euxanthone.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'acide euxanthique, sans réaction apparente; mais après un peu de temps le liquide se prend en une bouillie, composée de cristaux d'euxanthone, et il se forme en même temps un dérivé sulfurique que M. Erdmann nomme acide *hamathionique*.

L'acide nitrique en agissant à froid produit de l'acide nitreuxanthique; si l'on chauffe on obtient un autre acide nitré et de l'acide oxalique, puis de l'acide oxypicrique.

Les alcalis dissolvent facilement l'acide euxanthique; ils se colorent en jaune et forment des euxanthates.

On retire l'acide euxanthique en épuisant le jaune indien par l'eau bouillante, qui laisse l'euxanthate de magnésie sensiblement pur; on le traite par l'acide chlorhydrique très-étendu d'eau et bouillant, qui dissout toute la matière; on filtre, et par le refroidissement l'acide euxanthique cristallise.

L'acide euxanthique a été analysé par Laurent et MM. Erdmann et Stenhouse; on en a tiré la composition suivante, d'après laquelle on a fait la formule :

Carbone.	56,5
Hydrogène. . . .	4,0
Oxygène.	39,5
	100,0

EUXANTHATES.

Les euxanthates alcalins sont jaunes, solubles, et cristallisent difficilement; on les obtient en traitant l'acide euxanthique par les bicarbonates alcalins. Les autres sels sont insolubles ou très-peu solubles: celui de magnésie l'est un peu; ils sont généralement jaunes. Celui de protoxyde de fer est blanc, et noircit assez promptement; celui de peroxyde de fer est d'un vert noirâtre.

Digitized by Google

ACIDE BICHLOREUXANTHIQUE, $C^{42} H^{16} N^{2} O^{22}$.

L'acide bichloreux anthique cristallise dans l'alcool, en paillettes jaune d'or ; il est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool bouillant ; il est soluble dans l'ammoniaque, qui se colore en jaune. L'acide sulfurique semble agir sur lui comme sur l'acide euxanthique ; il se forme un produit qui est peut-être de la chloreuxanthone. M. Erdmann lui a trouvé la composition suivante :

Carbone.	48,8
Hydrogène.	3,1
Chlore.	14,0
Oxygène.	34,1
	1,000

ACIDE BIBROMEUXANTHIQUE, $C^{42} H^{16} Br^{4} O^{22}$.

L'acide bibromeuxanthique peut être obtenu sous deux modifications, amorphe et cristallisé : il est jaune dans les deux cas ; il est insoluble dans l'eau. Celui qui est amorphe est très-soluble dans l'alcool bouillant ; celui qui est cristallisé l'est beaucoup moins ; tous les deux sont très-solubles dans l'ammoniaque. Si l'on ajoute du carbonate d'ammoniaque à cette dissolution, elle se prend en une gelée, qui cristallise à la longue.

On obtient l'acide bibromeuxanthique en agitant l'acide euxanthique en suspension dans l'eau avec du brome ; il se forme une poudre jaune, qu'on lave avec de l'eau puis avec de l'alcool à froid ; on la dissout ensuite dans l'alcool bouillant, qui par le refroidissement laisse déposer la modification cristallisée en aiguilles extrêmement fines, d'un jaune doré : la dissolution mère étant évaporée laisse déposer la variété amorphe. Dans les deux cas cet acide est composé de :

Carbone.	41,7
Hydrogène. . . .	2,6
Brome.	26,5
Oxygène.	29,2
	100,0

Digitized by Google

ACIDE HAMATHIONIQUE, $C^{28} H^{14} O^{14} 2 SO^3$.

L'acide hamathionique a été obtenu en une masse sirupeuse incristallisable; il est très-peu stable. Lorsqu'on le fait bouillir, il se décompose; il ne reste que l'acide sulfurique. L'acide hamathionique se forme en même temps que de l'euxanthone, quand on dissout à froid l'acide euxanthique dans l'acide sulfurique concentré. Si l'on y ajoute de l'eau, l'euxanthone se précipite, tandis que l'acide hamathionique reste en dissolution : la liqueur filtrée étant neutralisée par du carbonate de baryte, il se forme du sulfate de baryte, qui se dépose avec l'excès du carbonate, et la liqueur contient de l'hamathionate de baryte en dissolution; on filtre, et l'on décompose par l'acétate basique de plomb : il se dépose de l'hamathionate de plomb sous la forme d'un précipité jaune, qu'on lave par décantation et que l'on décompose ensuite par l'acide sulfhydrique. La formule que nous avons donnée est douteuse; on la représente aussi par la suivante : $C^{14} H^7 O^{12}, SO^3$.

ACIDE NITREUXANTHIQUE, $C^{42} H^{17} NO^4 O^{22}$.

L'acide nitreuxanthique cristallise en petites lames jaune paille; il est peu soluble dans l'eau, un peu plus dans l'alcool; il est soluble dans les dissolutions alcalines, qui deviennent jaunes.

On l'obtient en laissant l'acide euxanthique en digestion pendant vingt-quatre heures à froid dans de l'acide nitrique d'une densité de 1,3°. La liqueur se prend en une masse cristalline; on la comprime entre des feuilles de papier à filtre; puis pour les purifier on dissout les cristaux dans l'alcool bouillant.

Les nitreuxanthates alcalins sont solubles; leurs dissolutions concentrées se prennent en une gelée, qui par le repos forme en se contractant une masse de cristaux. Lorsqu'on chauffe les nitreuxanthates, ils brûlent avec explosion. L'acide nitreuxanthique contient :

Carbone.	51,3
Hydrogène.	3,4
Azote.	2,9
Oxygène.	42,4
	100,0

Digitized by Google

ACIDE COCCINONIQUE OU KOKKINIQUE.

Cet acide se produit quand on traite l'acide euxanthique par l'acide nitrique à chaud; la liqueur prend une couleur jaune rougeâtre foncé, et quand la température commence à s'élever un peu il y a une réaction assez violente : il se dégage beaucoup de vapeurs nitreuses. On laisse alors refroidir, et il se fait un dépôt de grains cristallins jaunes, qui sont formés par cet acide; l'eau mère contient de l'acide oxalique. Les coccinonates alcalins sont d'une couleur écarlate; ils sont peu solubles dans l'eau. La composition de l'acide coccinonique n'est pas bien déterminée, sa purification étant assez difficile.

ACIDE OXYPICRIQUE.

Enfin, lorsqu'on chauffe longtemps l'acide euxanthique avec l'acide nitrique, il se forme un autre acide, découvert par Bœlger et Will, qui l'ont nommé *oxypicrique*. Cet acide est peu soluble dans l'eau, mais il est très-soluble dans l'alcool, dans les acides nitrique et chlorhydrique bouillants, sans en être altéré; l'eau le précipite de ces dissolutions; l'eau régale le décompose. Nous en avons parlé sous le nom d'acide oxyphénique (p. 114).

EUXANTHONE, $C^{40}\ H^{12}\ O^{12}$.

L'euxanthone cristallise en aiguilles ou en lames jaunes dans la dissolution alcoolique; elle est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, peu également dans l'alcool froid, mais assez soluble dans l'alcool bouillant. L'euxanthone chauffée avec précaution se sublime et donne ainsi des aiguilles jaunes; elle est soluble dans l'ammoniaque et dans la potasse.

L'euxanthone se produit quand on chauffe l'acide euxanthique à + 180°; cet acide brunit légèrement, il se dégage de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique, et l'euxanthone se sublime. On traite les cristaux par l'ammoniaque étendue d'eau pour dissoudre l'acide euxanthique qu'ils peuvent contenir : l'euxanthone reste en poudre jaune; on la dissout dans l'alcool bouillant pour la purifier.

On peut aussi obtenir l'euxanthone en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur une dissolution d'acide euxanthique dans l'alcool

Digitized by Google

absolu ou en le dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, et ajoutant de l'eau, qui précipite l'euxanthone. On a conclu de ses analyses la composition suivante :

Carbone.	68,96
Hydrogène. . . .	3,40
Oxygène.	27,64
	100,00

ACIDE PORPHYRIQUE, $C^{20} H^4 (NO^4)^2 O^6$.

Quand on traite l'euxanthone par l'acide nitrique à froid, on obtient une poudre rouge, peu soluble dans l'eau pure, insoluble dans l'eau contenant un acide, peu soluble dans l'alcool à froid, mais assez soluble dans l'alcool bouillant, dans lequel par le refroidissement il se dépose en petits cristaux rouge pâle.

Les porphyrates sont fortement colorés en rouge; ceux que forment les alcalis sont solubles, les autres sont ou insolubles ou à peine solubles; ils détonent par la chaleur. L'acide porphyrique contient :

Carbone. . . .	45,4
Hydrogène. . .	1,5
Azote.	10,6
Oxygène. . . .	42,5
	100,0

ACIDE OXYPORPHYRIQUE.

Lorsqu'on traite l'acide porphyrique par l'acide nitrique bouillant, on obtient de petits cristaux jaunes d'un nouvel acide, qu'on a nommé *oxyporphyrique*, lequel ressemble beaucoup au précédent; il forme aussi des sels rouges, qui détonent par la chaleur; mais il diffère de l'acide porphyrique en ce que l'oxyporphyrate d'ammoniaque est très-soluble dans le carbonate d'ammoniaque, tandis que le porphyrate ne l'est pas. Sa composition se rapproche beaucoup de celle de l'acide porphyrique, car l'analyse donne :

Carbonne.	42,77
Hydrogène.	1,34
Azote.	12,10
Oxygène.	43,79
	100,00

Digitized by Google

Si après avoir obtenu l'acide oxyporphyrique on continue à faire bouillir avec l'acide nitrique, on obtient de l'acide oxypicrique et de l'acide oxalique.

MORINDINE, C^{24} H^{15} O^{15}.

La racine du *morinda citrifolia* (*sooranjee* des Anglais) contient une matière colorante jaune, qui aux Indes orientales est très-employée en teinture. Cette matière colorante à l'état de pureté a été nommée *morindine*; elle cristallise en petits prismes radiés, d'un beau jaune de soufre avec un éclat satiné; elle est peu soluble dans l'eau froide, et très-soluble dans l'eau bouillante, qui la dépose en gelée par le refroidissement; elle se dissout facilement dans l'alcool étendu bouillant, et s'en dépose en cristaux par le refroidissement. La morindine est très-peu soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther; les alcalis la dissolvent en se colorant en rouge orangé : à la distillation sèche elle fond en un liquide brun, puis elle entre en ébullition, et donne de belles vapeurs rouges, qui se condensent en longues aiguilles rouges; il reste dans la cornue une quantité assez considérable de charbon. Les cristaux sublimés ne sont pas de la morindine, mais un autre composé, que M. Anderson nomme *morindone*. Ce sont des prismes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

M. Anderson a trouvé la morindone composée de :

Carbone.	65,81
Hydrogène.	4,18
Oxygène.	30,01
	100,00

et lui donne pour formule : C^{24} H^{10} O^{10}. Les alcalis la dissolvent avec une belle couleur violette. M. Rochleder prétend que la morindone est de l'alizarine.

L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en pourpre; si la couche de liquide est peu épaisse, elle paraît violette : en laissant ainsi en digestion pendant vingt-quatre heures, si l'on ajoute ensuite de l'eau, il se forme un précipité floconneux jaune, qui est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'ammoniaque, et se colore en violet.

On obtient la morindine en épuisant par l'alcool bouillant la ra-

Digitized by Google

cine du *morinda* en poudre : la liqueur contient la morindine et une matière colorante rouge; on purifie la morindine en la faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool étendu bouillant, auquel on ajoute un peu d'acide chlorhydrique.

La morindine est composée de :

Carbone.	55,44
Hydrogène. . . .	4,95
Oxygène.	39,61
	100,00

ALOÈS.

L'aloès du commerce est une substance résineuse, formant une masse d'un rouge brun ; c'est le suc épaissi qui découle des feuilles de plusieurs variétés de plantes de la famille des liliacées, telles que l'*aloe soccotora*, végétant à l'île Socotora (en Arabie) et sur la côte d'Afrique, le long de la mer Rouge; les *a. spicata* et *linguæformis*, au cap de Bonne-Espérance, et les *a. vulgaris* et *sinuata*, à la Barbade et à la Jamaïque en produisent. L'aloès succotrin est le plus estimé comme purgatif; il est très-employé sous diverses formes, en pilules, en teinture. M. Boulin a montré depuis longtemps qu'on pouvait, au moyen de l'acide nitrique, obtenir de l'aloès, pour la soie et la laine, des couleurs jaunes aussi belles que solides, en employant des mordants convenables. L'aloès du commerce n'est pas la matière résineuse pure. M. E. Robiquet a trouvé dans l'aloès succotrin :

Aloès.	85,00
Ulmate de potasse. .	2,00
Sulfate de chaux. . .	2,00
Carbonate de potasse. } Carbonate de chaux. } Phosphate de chaux. }	traces.
Acide gallique. . . .	0,25
Albumine.	8,00
Perte ou eau.	2,75
	100,00

Le principe actif de l'aloès a été isolé : c'est lui qui constitue probablement la matière résineuse contenue dans le suc de la plante, et qui s'altère plus ou moins à l'air pendant sa dessiccation.

Digitized by Google

ALOÏNE, $C^{38} H^{18} O^{14}$.

L'aloïne cristallise en aiguilles prismatiques en étoile, d'un jaune pâle ; elle a une saveur douceâtre, qui est suivie d'une amertume très-forte ; elle est soluble dans l'eau et l'alcool : quand on la dissout dans l'eau il ne faut pas chauffer au delà de + 75°, cette substance s'altérant très-promptement. M. Stenhouse n'a pu extraire cette substance que de l'aloès de la Barbade ; il est probable cependant qu'elle existe dans ceux du Cap et de Soccotara. Quand on sèche l'aloïne à + 100°, elle perd de l'eau, dont elle paraît contenir 1 équivalent ; si on la chauffe un peu longtemps au bain-marie, elle s'altère, et se change en une matière résineuse brune. Chauffée à + 108°, elle fond et se change en résine.

M. Stenhouse ayant dissous des cristaux d'aloïne dans l'eau mère d'où ils s'étaient déposés n'a pas pu parvenir à les isoler de nouveau ; c'est peut-être à la présence d'une plus grande quantité de matières étrangères dans les autres aloès qu'est due l'impossibilité d'en extraire l'aloïne, qui a seule les propriétés purgatives. M. Smith dit que 2 à 4 gr. de cette substance produisent plus d'effet que 10 à 11 d'aloès. M. Stenhouse l'a trouvée composée de :

Carbone.	61,07
Hydrogène.	5,39
Oxygène.	33,54
	100,00

ALOÉTINE.

E. Robiquet a extrait de l'aloès une substance incristallisable, jaunâtre, soluble dans l'eau et l'alcool, s'altérant à l'air en absorbant l'oxygène et devenant d'un rouge foncé ; il l'a nommée *aloétine*, et lui donne pour formule $C^{6} H^{11} O^{10}$.

ALOÏSOL, $C^{8} H^{6} O^{3}$.

L'aloïsol est un liquide huileux, incolore, d'une odeur vive et pénétrante, dont la densité est de 0,877 ; il bout à + 130°, est insoluble dans l'eau, et soluble en toutes proportions dans l'alcool et

Digitized by Google

l'éther. Quand l'aloïsol a été exposé pendant un long temps au contact de l'air, il devient d'un rouge foncé et se change en un acide qui a l'odeur du castoréum. Le même produit se forme en traitant l'aloïsol par l'acide nitrique ou le chlore. En distillant l'aloès avec la moitié de son poids de chaux vive on obtient l'aloïsol, qui est composé de :

Carbone.	61,54
Hydrogène.	7,69
Oxygène.	30,77
	100,00

CHLORALOÏLE.

Le chloraloïle est un corps solide, cristallisable, blanc, volatil sans décomposition, auquel E. Robiquet a donné pour formule C^{13} Cl O^5, d'après l'analyse, qui lui a fourni les nombres suivants :

Carbone.	50,98
Chlore.	23,47
Oxygène. . . .	23,98
	98,43

où l'on voit qu'il y a une perte notable et qu'il n'y a pas d'hydrogène.

Lorsque, au lieu de faire agir le chlore sur le suc d'aloès seul, on prend la solution alcoolique, on obtient un autre composé chloré, cristallisable mais fixe, auquel le même chimiste donne pour formule : C^{10} H^4 Cl O.

BROMALOÏNE, $C^{34}H^{15}Br^3$ O^{14}.

La bromaloïne cristallise en petits prismes jaunes, brillants, groupés en étoile ; elle est moins soluble que l'aloïne dans l'eau et l'alcool à froid ; ses dissolutions sont neutres. On l'obtient en ajoutant un excès de brome à une solution aqueuse et froide d'aloïne : la bromaloïne se dépose peu à peu, en poudre cristalline jaune ; il reste de l'acide bromhydrique dans la liqueur : on décante, on lave avec un peu d'eau froide, on dissout ensuite la bro-

Digitized by Google

maloïne dans l'alcool bouillant, pour la faire cristalliser. M. Stenhouse a conclu de son analyse la composition suivante :

Carbone.	35,73
Hydrogène.	2,62
Brome.	42,02
Oxygène.	19,63
	100,00

ACIDE ALOÉTIQUE, $C^{14} H^{2} (NO^{4})^{2} O^{2}$?

Quand on traite l'aloès par l'acide nitrique, on obtient plusieurs composés acides, parmi lesquels l'acide aloétique, qui est solide, pulvérulent, cristallisable cependant dans l'alcool. Cet acide est d'un jaune orangé, d'une saveur amère, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. L'ammoniaque le dissout en se colorant en violet : il se produit une amide ; la potasse et la soude le dissolvent et se colorent en rouge : ces dissolutions évaporées lentement donnent des cristaux rouges de sang. Les aléotates alcalins seuls sont très-solubles.

Quand on fait passer du gaz ammoniac sec sur de l'acide aléotique la température s'élève au point de produire l'incandescence. La moyenne des analyses de cet acide donne pour sa composition :

Carbone	41,4
Hydrogène.	1,5
Azote.	13,8
Oxygène.	43,3
	100,0

ACIDE CHRYSAMMIQUE, $C^{14} H^{2} (NO^{4})^{2} O^{2}$.

L'acide chrysammique cristallise en petites paillettes, d'un jaune d'or ; il a une saveur amère ; il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, et très-soluble dans l'alcool et l'éther. Les dissolutions ont une couleur rouge ; les acides étendus bouillants le dissolvent. A la distillation sèche il se décompose avec explosion en produisant une flamme fuligineuse et en donnant une odeur d'amandes amères ; traité par l'acide sulfurique bouillant, il se décompose : il se dégage de l'acide carbonique,

Digitized by Google

de l'oxyde de carbone, d'abondantes vapeurs rouges, de l'acide sulfureux, et il se forme un dépôt violet foncé, que M. Mulder a nommé *chryiodine*.

Les alcalis dissolvent l'acide chrysammique et forment des chrysammates, qui sont peu solubles, les autres sont insolubles; les sels cristallisés ont un reflet doré verdâtre, que prennent par le frottement du brunissoir ceux qui étant insolubles sont en poudre.

L'ammoniaque produit des amides. Les chrysammates se décomposent avec explosion quand on les chauffe.

On obtient les acides aloétique et chrysammique en même temps quand on traite à chaud l'aloès par 8 ou 10 fois son poids d'acide nitrique concentré : si l'on retire le feu dès que les vapeurs rouges cessent de se dégager, on a beaucoup d'acide aloétique et peu d'acide chrysammique ; si l'on continue à chauffer, on obtient au contraire beaucoup d'acide chrysammique et peu d'acide aloétique : il faut donc toujours opérer leur séparation. On évapore la liqueur à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'on voie une poudre jaune se déposer ; on ajoute alors de l'eau, qui en sépare une nouvelle quantité. On laisse déposer, on décante l'eau mère, on lave le dépôt à l'eau froide, puis on le traite par l'alcool bouillant, qui dissout l'acide aloétique et laisse l'acide chrysammique ; on filtre la dissolution alcoolique bouillante, et par le refroidissement l'acide aloétique cristallise : on le purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

L'acide chrysammique qui est sur le filtre est en poudre jaune verdâtre, brillante si l'alcool a dissous complétement l'acide aloétique ; mais comme il en retient presque toujours, on le traite par le carbonate de potasse, qui produit un aloétate soluble et un chrysammate peu soluble, qu'il est alors facile de séparer. Le chrysammate lavé à l'eau froide est ensuite dissous dans l'eau bouillante pour être décomposé par l'acide nitrique, qui précipite l'acide chrysammique en poudre jaune, qu'on lave à l'eau froide et que l'on dessèche.

Voici la composition de l'acide chrysammique, calculée d'après les analyses de MM. Mulder et Schunck :

Carbone.	40,1
Hydrogène.	0,9
Azote.	13,3
Oxygène.	45,7
	100,0

Digitized by Google

M. Mulder pense qu'au commencement de l'action de l'acide nitrique sur l'aloès il se forme un acide différent des deux acides précédents, et il le nomme *aloérésinique;* sa formule serait $C^{14} H^{3} N O^{12}$. On l'obtient en une masse amorphe, brune, qui forme des sels solubles avec les bases alcalines et alcalinoterreuses, et des sels insolubles avec les autres.

AMIDES CHRYSAMMIQUES.

On a obtenu trois combinaisons amidées de l'acide chrysammique, la *chrysamide,* l'*acide chrysamidique* et l'*hydrochrysamide.*

CHRYSAMIDE, $C^{14} H^{3} (NO^{4})^{2} N O^{2}$.

La chrysamide cristallise en aiguilles transparentes, brunes-rougeâtres, avec un reflet métallique verdâtre ; elle est soluble dans l'eau. On l'obtient en faisant bouillir l'acide chrysammique : la liqueur devient pourpre, et par le refroidissement la chrysamide se dépose.

ACIDE CHRYSAMIDIQUE, $C^{14} H^{5} (NO^{4})^{2} N O^{4}$.

L'acide chrysamidique cristallise en aiguilles rouges ; lorsqu'on le dessèche, il devient vert olive foncé ; il est soluble dans l'eau, sa dissolution est d'un rouge pourpre. Les acides minéraux le précipitent en partie de cette dissolution sans la colorer en jaune, comme cela a lieu pour l'acide chrysammique.

Traité par l'acide sulfurique ou par l'acide nitrique concentrés, il se change en acide chrysammique, avec production de sulfate ou de nitrate d'ammoniaque.

Les chrysamidates alcalins sont solubles, les autres sont insolubles ; ils ressemblent beaucoup aux chrysammates ; comme eux ils détonent quand on les chauffe, mais ils en diffèrent en ce qu'ils dégagent de l'ammoniaque quand on les traite à chaud par la potasse.

L'acide chrysamidique se forme quand on traite une dissolution bouillante de chrysamide par de l'acide sulfurique ou chlorhy-

Digitized by Google

drique étendu d'eau; par le refroidissement l'acide chrysamidique cristallise.

HYDROCHRYSAMIDE, $C^{14} H^{6} (NO^{4})^{2} N O^{4}$.

L'hydrochrysamide cristallise en belles aiguilles, bleues par transparence, d'un rouge métallique par réflexion; quand on la chauffe dans un petit tube, elle produit des vapeurs violettes, qui cristallisent en se condensant; mais il reste un charbon très-abondant, et il se dégage de l'ammoniaque. L'hydrochrysamide est insoluble dans l'eau, même bouillante, et peu soluble dans l'alcool; elle est très-soluble dans une dissolution de potasse caustique; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et se colore en bleu; et si l'on ajoute de l'eau, elle se précipite en flocons blancs. Le chlore et l'acide nitrique la décomposent.

Pour l'obtenir on ajoute de la chrysamide à une dissolution bouillante de sulfure de potassium contenant de la potasse caustique; la liqueur prend une couleur bleue, et par le refroidissement l'hydrochrysamide cristallise; on décante l'eau mère, et l'on purifie en dissolvant dans la potasse caustique bouillante pour faire cristalliser de nouveau : l'hydrochrysamide est composée de :

Carbone.	50,60
Hydrogène. . . .	3,61
Azote.	16,86
Oxygène.	28,93
	100,00

CAROTINE.

La carotine cristallise dans le sulfure de carbone : elle ressemble au cinabre par sa couleur; elle est insipide, son odeur est très-faible; elle est tout à fait insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois; elle est très-soluble dans le sulfure de carbone. La carotine fond à + 168°, en un liquide rouge transparent, qui par le réfroidissement se prend en une masse amorphe; elle est alors soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais ne peut y cristalliser : il est possible qu'elle éprouve un changement isomérique; à + 287°,

Digitized by Google

à la distillation sèche, elle donne des gaz et une huile : il reste un charbon un peu volumineux ; elle brûle sans laisser de résidu.

Le chlore sec est sans action sur la carotine sèche, mais l'eau chlorée la décompose ; il se produit un composé chloré, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, très-soluble dans le sulfuré de carbone : ces dissolutions laissent par leur évaporation une masse résineuse friable.

La carotine a été analysée par M. Zeisc ; il n'y a trouvé que du carbone et de l'hydrogène, dans les mêmes proportions que dans l'essence de térébenthine ; il lui donne la formule $C^5 H^4$.

La carotine s'extrait du suc de la carotte (*daucus carota*). On râpe les racines, on en exprime le suc, qu'on étend de quatre à cinq fois son volume d'eau, en y ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique étendu de dix fois son volume d'eau, laquelle précipite toute la matière colorante ; on décante, on lave, et l'on fait bouillir le dépôt avec de la potasse en dissolution un peu concentrée, laquelle saponifie l'huile qui accompagne la carotine et n'agit pas sur cette matière ; on filtre pour séparer la dissolution de savon, on lave à l'eau pure, on délaye le dépôt dans l'eau, l'on traite par l'acide sulfurique étendu, et l'on chauffe pour enlever les matières salines ; puis on lave encore, et l'on traite par l'alcool faible, et enfin par l'alcool absolu, afin de dissoudre ce qui peut rester de matières grasses ; on dessèche enfin au bain-marie, et l'on dissout la carotine dans le sulfure de carbone, dont on distille les trois quarts au bain-marie. Le résidu de la cornue est mêlé avec de l'alcool absolu dans une capsule ; par l'évaporation spontanée la carotine cristallise : les cristaux, lavés avec de l'alcool absolu, sont de la carotine pure. Elle est composée de :

Carbone.	88,24
Hydrogène.	11,76
	100,00

INDIGO.

L'indigo est une matière colorante bleue, qui est retirée de plusieurs plantes du genre des *indigofera*, en Chine, aux Indes orientales, au Sénégal et dans les divers pays de la côte occidentale d'Afrique, en Égypte, et en Amérique ; c'est l'*indigofera argentea* qui donne le plus bel indigo ; les autres proviennent des *indigofera, tinctoria*, et *anil*.

Digitized by Google

On peut extraire également de l'indigo de plusieurs plantes qui croissent en Europe, telles que l'*isatis tinctoria*, ou *pastel*, et le *polygonum tinctorium*, ou renouée, le *tinctorius*, le *nerium tinctorium*, ou laurier-rose des teinturiers; on en trouve aussi dans quelques *orchidées* des tropiques, comme l'*asclepias tingens*, etc.

Ces plantes ne contiennent pas l'indigo à l'état d'indigo bleu, qui est insoluble, mais à celui d'indigo blanc, qui est soluble : c'est sous l'influence d'une fermentation que l'on fait éprouver à la plante verte que la couleur bleue se produit et vient flotter dans les écumes qui se forment à la surface de la cuve de fermentation.

Les plantes sont fauchées à environ dix centimètres du sol quand elles sont en pleine fleur; on les fait macérer avec de l'eau dans des cuves pendant douze heures en moyenne, un peu plus ou un peu moins, selon la marche de l'opération, qui demande des soins et de l'attention; car lorsqu'elle est mal dirigée, la cuve peut être entièrement perdue ou au moins donner un produit de qualité très-inférieure. Le liquide qui était jaune devient verdâtre; il s'échauffe, et ensuite il se forme à la surface de la cuve une écume bleue qui présente des reflets cuivrés. Dès que cette écume est montée et bien formée, on fait écouler par une bonde le liquide dans une autre cuve, placée au dessous et munie d'une roue verticale à palettes, au moyen de laquelle on introduit incessamment de l'air dans le liquide; on favorise ainsi l'oxydation de l'indigo blanc, qui bleuit et se dépose; on ajoute une petite quantité de chaux éteinte pour faciliter cette séparation.

Lorsqu'on a ainsi fait passer à l'état d'indigo bleu tout l'indigo blanc que contenait le liquide, on le laisse déposer, on le chauffe avec beaucoup d'eau, puis on le recueille sur des toiles, et lorsqu'il est bien égoutté, on le moule en pains cubiques en le comprimant.

L'indigo en se déposant entraîne toujours avec lui une certaine quantité de matières étrangères, qui diminuent à la fois sa richesse réelle en matière colorante et sa qualité, ce qui dépend de l'espèce d'indigofera qui l'a produit et de la manière dont l'opération a été conduite.

Comme sur la côte d'Afrique la quantité d'indigoferas est considérable, et que généralement le produit que l'on en obtient est de qualité inférieure; comme en outre la plante est loin de donner la quantité de produit que l'on devrait en retirer, une compagnie de Lisbonne doit essayer de faire récolter la plante, de la faner, puis

Digitized by Google

de la mouler en briques très-serrées, au moyen de presses hydrauliques, pour les faire transporter en Portugal, où la fabrication de l'indigo en sera essayée.

Le commerce distingue quinze sortes d'indigos; ceux dont la qualité est connue sont souvent désignés par des noms particuliers: ainsi, l'indigo du Bengale, le surfin léger, qui est le plus beau des indigos, a sa pâte très-nette et friable; il happe promptement à la langue.

L'indigo d'Inde, dit du Coromandel, se rapproche des qualités moyennes du Bengale.

Celui de Manille est toujours très-mélangé, et ne rend pas beaucoup à la teinture.

L'indigo de Madras, de qualité supérieure, se rapproche des meilleures qualités du Bengale; il est moins spongieux.

L'indigo de Java est ordinairement en carreaux plats ou en trochisques; les plus belles qualités paraissent égaler l'indigo du Bengale, mais elles sont moins riches.

Celui d'Égypte est inférieur à celui du Bengale; il tire quelquefois sur le noir.

Celui de Guatimala (flor) a une belle couleur; la pâte est unie, il happe à la langue, et se rapproche des indigos fins du Bengale.

Celui de Caraque a une pâte fine et légère, toujours parsemée de petits trous; il est en morceaux irréguliers; il est un peu moins estimé que celui de Guatimala. Depuis un certain nombre d'années il vient du Mexique un indigo qui ressemble, à s'y tromper, à celui de Guatimala.

Le pastel, plante bisannuelle de la famille des crucifères, appelée *vouède* en Languedoc, qu'on cultive aussi en Thuringe, en Calabre, est réduit en pâte grossière, dont on fait des balles de 30 k., qui servent à faire la cuve au pastel.

L'indigo de bonne qualité est très-léger et n'est pas fendillé; quand on le brise il ne présente pas de cavités, mais des veines brunes et blanches; par le brunissoir il prend un éclat bronzé.

C'est de l'indigo bleu qu'on obtient l'indigo blanc, et par l'action de divers réactifs une longue série de produits qui en dérivent.

Digitized by Google

INDIGO BLEU, INDIGOTINE, $C^{16} H^{4} H O^{2}$.

L'indigo du commerce est toujours mélangé d'une assez grande quantité de matières étrangères, dont on peut le séparer par différents moyens. L'indigo pur a reçu le nom d'*indigotine*.

L'indigotine est d'un bleu foncé ; elle a des reflets pourpres, et prend sous le brunissoir un éclat métallique bronzé ; elle est insipide et inodore ; sa densité est de 1,35 ; elle donne des vapeurs pourpres quand on la projette sur un corps chauffé au rouge sombre. Pelletier a obtenu ainsi le premier l'indigotine cristallisée ; elle se sublime à + 290° ; et quand on chauffe de l'indigo concassé et en couches minces dans un têt exposé à une douce chaleur, comme l'a indiqué M. Dumas, l'indigo se recouvre d'une grande quantité de petits cristaux d'indigotine, qu'on enlève avec une pince, mais qu'il est difficile de séparer tout à fait du charbon qui se forme pendant l'opération.

Les vapeurs pourpres que donne l'indigo le font facilement distinguer du bleu de Prusse. La fraude en a été faite dernièrement en Cochinchine, et nous avons été chargé d'en examiner un échantillon. Une seule expérience a suffi pour faire reconnaître que ce n'était pas de l'indigo : une goutte de potasse caustique sur une petite quantité de la matière en poudre a démontré que c'était seulement du bleu de Prusse.

Laurent obtenait l'indigotine sublimée à l'état de pureté en réduisant d'abord l'indigo bleu pour le rendre soluble ; puis, après avoir par l'exposition à l'air fait passer au bleu la liqueur filtrée, il lavait le dépôt, le desséchait, puis le distillait avec précaution dans le vide, en opérant dans une petite cornue d'une capacité d'environ cinquante centimètres cubes : l'indigotine se déposait en partie à la paroi supérieure de la cornue ; le reste en tapissait le fond avec un peu de charbon ; ce qui était sublimé étant imprégné de matières huileuses et résineuses était lavé avec de l'éther. Ces cristaux étaient assez volumineux pour que Laurent ait pu en déterminer la forme, qui dérive d'un prisme à base rhomboïdale.

L'indigotine est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les essences, les huiles grasses, les acides étendus d'eau et les lessives alcalines faibles.

L'acide sulfurique concentré dissout l'indigo, l'acide fumant le dissout beaucoup plus facilement, sans dégagement de gaz ; si l'on fait

Digitized by Google

passer des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur de l'indigo sec, la matière s'échauffe fortement : on obtient un liquide pourpre, qui par le refroidissement se prend en une masse cramoisie ; cette masse se dissout dans l'acide sulfurique étendu en se colorant en violet ; elle se dissout dans l'eau avec une couleur bleue.

L'acide nitrique étendu d'eau change en *isatine* l'indigotine délayée dans l'eau et chauffée doucement : il y a alors fixation de deux équivalents d'oxygène : si l'on se sert d'acide nitrique un peu concentré et en faisant bouillir, on obtient de l'acide *indigotique* ou *nitrosalicylique*, puis, si l'on fait bouillir plus longtemps, de l'acide picrique. M. Fritzsche dit qu'il se forme en même temps un composé volatil, qui cristallise en aiguilles à la température ordinaire, lequel est fusible en un liquide jaune ; ce composé en se dissolvant dans l'eau lui communique une odeur aromatique.

L'acide chromique étendu d'eau change l'indigotine en isatine ; l'acide concentré la détruit complétement ; il se dégage une grande quantité d'acide carbonique, et l'acide est réduit à l'état d'oxyde.

Le chlore sec n'agit pas, même à + 100°, sur l'indigo sec ; mais si l'on fait passer un courant de gaz chlore dans de l'eau tenant de l'indigo en suspension, on obtient divers dérivés chlorés de l'isatine, comme le *chloranil*, $C^{24}Cl^{4}O^{8}$, cristallisable en paillettes éclatantes de la couleur de l'iodure de plomb, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool bouillant. Le brome donne les mêmes dérivés bromés ; l'iode n'agit pas sur l'indigo en suspension dans l'eau ; mais à sec les deux corps réagissent ; à chaud, l'indigo est détruit.

L'indigo n'est pas attaqué par les dissolutions faibles d'alcalis caustiques ; leurs dissolutions concentrées bouillantes le dissolvent : la dissolution qui prend une couleur orangée laisse déposer par le refroidissement des cristaux jaunes, disséminés dans une masse un peu solide, laquelle peut se dissoudre dans l'eau en la colorant en jaune brunâtre ; mais au contact de l'air il se forme bientôt un dépôt bleu, qui augmente jusqu'à ce qu'il ne puisse plus se reproduire d'indigo bleu. M. Fritzsche nomme cet acide *chrysanilique*.

Lorsque par un acide on neutralise l'alcali de la dissolution avant son refroidissement, on obtient un précipité rouge sale mêlé de bleu, qui selon Gerhardt est probablement de l'isatine, et de l'indigo blanc, qui passe à l'état d'indigo bleu.

En fondant l'indigo en poudre avec de l'hydrate de potasse on obtient de l'*anthranilate* de potasse ; en neutralisant la liqueur par

Digitized by Google

l'acide sulfurique étendu et évaporant à siccité, puis reprenant par l'alcool, on ne dissout que l'anthranilate de potasse; saturant ensuite la potasse par l'acide acétique, l'acide *anthranilique* se sépare, et cristallise en lames brillantes ou en aiguilles incolores; si l'on distille le mélange d'indigo et de potasse, on obtient de l'aniline; enfin, si l'on chauffe à + 300°, on obtient, d'après M. Cahours, de l'acide salicylique.

En présence de l'eau l'indigo bleu est réduit à l'état d'indigo blanc soluble par un grand nombre de corps ayant beaucoup d'affinité pour l'oxygène; dans ce cas l'eau est décomposée, son oxygène se porte sur le corps oxydable, et l'hydrogène se combine avec l'indigo bleu. Cette propriété est utilisée en teinture pour former diverses espèces de bains, qu'on nomme *cuves à froid* et *cuves à chaud*.

Le protoxyde de fer est l'agent le plus souvent employé pour teindre les toiles de lin et de chanvre et les différentes étoffes de coton. Les teinturiers nomment ce bain de teinture *cuve à la couperose*, parce qu'on se sert de sulfate de fer, ou couperose du commerce, pour la préparer. La cuve doit être composée d'une partie d'indigo en poudre, de deux parties de sulfate de fer, de trois parties de chaux éteinte et de deux cents parties d'eau. Cependant ces proportions doivent être modifiées selon la qualité de l'indigo, d'après laquelle on doit mettre plus ou moins de couperose et de chaux. Le choix de la couperose n'est pas indifférent; car si elle contenait du sulfate de cuivre, elle empêcherait la réduction de l'indigo bleu, ou plutôt elle le régénérerait. Si l'on a employé trop de chaux, la cuve est noirâtre; si c'est la couperose qui est en trop grande quantité, le bain a une teinte verdâtre; si la cuve marche convenablement, elle a la couleur de la bière, et à la surface on aperçoit des veines bleues et des plaques qui ont un reflet cuivreux.

Dans cette cuve, la chaux décompose le sulfate de fer, dont le protoxyde est l'agent réducteur.

On fait aussi une *cuve au protoxyde d'étain*, dont on se sert principalement pour l'impression. Pour cela on réduit l'indigo bleu par une dissolution de ce protoxyde dans la potasse ou dans la soude. Pour l'impression, on mêle ce bain alcalin avec une dissolution acide d'étain, dont l'oxyde est précipité en entraînant l'indigo blanc; on imprime ensuite au moyen de ce mélange.

Pour imprimer sur toile, on fait une *cuve à l'orpiment*, ou sulfure jaune d'arsenic, qu'on mêle avec de la potasse caustique

Digitized by Google

afin de former de l'arsénite et du sulfarsénite de potasse, qui réduisent l'indigo en se changeant en arseniate et en hyposulfite.

On se sert aussi de corps organiques pour opérer la réduction de l'indigo bleu; c'est particulièrement au moyen du pastel, ou vouède, de la garance, du son, de l'urine putréfiée qu'on opère dans les arts pour ces cuves, qui sont chaudes; les sucres, les gommes, etc., opèrent également la réduction de l'indigo; le glucose est un des agents qu'on emploie dans les laboratoires pour obtenir l'indigo blanc. Il est probable que la garance, qui en se décomposant produit du glucose, opère dans les cuves par l'intervention de cette dernière substance.

La *cuve au pastel*, qui sert pour la teinture de la laine destinée à la fabrication du drap, se monte de la manière suivante : dans de l'eau chauffée à + 90°, on introduit du pastel frais, ou des feuilles de pastel ayant subi déjà un commencement de fermentation putride, formant ainsi une pâte que l'on met en boules, qui sont nommées *coques de pastel;* quand on a continué à chauffer quelque temps à la température indiquée, on ajoute un peu de chaux éteinte, de l'indigo en poudre avec un peu de son et de garance; on laisse en digestion, et au bout de quelque temps la fermentation en s'établissant réduit l'indigo, qui se dissout.

La *cuve d'Inde* ou à la potasse est une cuve à chaud, qui est la seule usitée à Elbeuf et à Louviers pour teindre le drap; on s'en sert aussi pour teindre la soie : cette cuve est plus chargée de couleur que la cuve au pastel, elle est plus facile à conduire, mais elle coûte davantage. Pour la monter on traite l'indigo en poudre par l'eau chaude, à laquelle on ajoute de la potasse, du son et de la garance.

La *cuve au sucre* ne peut être employée que dans les laboratoires; elle sert à obtenir l'indigo blanc, et par suite l'indigo bleu pur cristallisé.

Les indigos du commerce, quelque bons qu'ils soient, contiennent toujours une grande quantité de matières étrangères à l'indigo bleu pur, ou indigotine. Berzelius y a trouvé : une matière glutineuse soluble dans l'eau, l'alcool et les acides faibles : cette substance contient des sulfates; une matière brune, soluble dans la potasse, qu'elle colore en brun foncé; enfin, une substance rouge, insoluble dans l'eau, les acides étendus et les alcalis, soluble dans l'alcool et l'éther, qu'elle colore en beau rouge : cette substance à la distillation sèche donne un sublimé cristallisé, incolore.

Digitized by Google

M. Chevreul a trouvé dans l'indigo de Guatimala :

Matières solubles dans l'eau	Ammoniaque	12
	Matière verte.....	
	Traces d'indigo blanc.	
	Extractif	
	Gomme	
Solubles dans l'alcool.....	Matière verte.....	30
	Résine rouge.....	
	Traces d'indigo.....	
Solubles dans l'acide chlorhydrique.	Résine rouge.....	6
	Carbonate de chaux.....	2
	Peroxyde de fer.....	2
	Alumine.....	
Résidu insoluble.....	Silice.....	3
	Indigo bleu.....	45
		100

L'indigotine pure est composée de :

Carbone.	73,28
Hydrogène.	3,81
Azote.	10,68
Oxygène.	12,23
	100,00

Le haut prix de l'indigo a été la cause de beaucoup de fraudes : dès que l'on connut la propriété qu'offrait l'iode de colorer l'amidon en bleu, on introduisit de l'iodure d'amidon dans l'indigo ; on y mêle aussi du bleu de Prusse, de la terre, du sable, de la fécule, etc. L'addition des matières minérales est facile à constater par l'incinération : l'indigo de bonne qualité ne laisse pas plus de 8 à 10 pour 100 de cendres. L'indigo n'étant pas sensiblement soluble dans l'eau, lorsqu'on le fait bouillir avec elle et qu'on filtre on peut facilement reconnaître l'addition de la fécule par la teinture d'iode ; s'il y a du bleu de Prusse ou de l'iodure d'amidon, en le faisant bouillir avec une lessive faible de potasse caustique on décompose ces deux substances ; l'une donne du prussiate jaune, l'autre de l'iodure de potassium : on connaît assez les réactions de ces deux composés pour que nous n'ayons pas besoin de les rappeler. Mais en dehors de ces fraudes, comme les indigos du commerce sont de qualités très-diverses, on a cherché les moyens de déterminer leur valeur, qui dépend de la proportion d'indigo pur, ou indigotine, qu'ils contiennent.

Ces procédés sont tous fondés sur la décoloration de l'indigo soit

Digitized by Google

par des liqueurs décolorantes titrées pour un même poids d'indigo, soit par des liquides décolorants d'un volume donné et d'indigo en poudre fine pesé d'avance, que l'on ajoute successivement jusqu'à ce qu'il ne se décolore plus, puis pesant ce qu'il reste d'indigo; or, en opérant sur la même quantité de liqueur avec de l'indigo pur, ou indigotine, il est facile de déterminer par un rapport simple quelle est la valeur réelle de l'indigo du commerce que l'on a essayé.

Berzelius se servait d'eau saturée de chlore et d'indigo en poudre, comme nous venons de l'indiquer. M. Schlumberger opère avec le chlorure de chaux, et avec la dissolution de l'indigo dans l'acide sulfurique fumant; il prend pour terme de comparaison un indigo de première qualité, qui lui sert de type : l'indigotine pure est préférable. Il prend une mesure déterminée de la dissolution de chlorure de chaux. Les dissolutions sont faites avec les mêmes quantités d'indigo, d'acide sulfurique et étendues d'eau de manière à obtenir des volumes égaux; il remplit une burette graduée de dissolution d'indigo pur, et la verse goutte à goutte dans le chlorure jusqu'à ce que la décoloration cesse, puis il remarque le nombre de divisions de la burette qu'il a fallu employer : il fait de même avec la dissolution de l'indigo à essayer, et remarque également le nombre de divisions qu'il a fallu employer. On voit que le titre est en raison inverse des divisions employées.

MM. Balley en Allemagne et Penny en Angleterre dissolvent 1 gramme d'indigo, qu'ils font dissoudre dans 10 grammes d'acide sulfurique fumant; quand la dissolution est achevée, on la verse dans une capsule contenant 1 litre d'eau, auquel on ajoute 50 grammes d'acide chlorhydrique fumant; on fait bouillir; puis M. Balley verse goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, une dissolution de 25 centigrammes de chlorate de potasse dans 100 grammes d'eau; il cesse quand la couleur bleue est passée au brun rouge : l'indigo est d'autant plus riche qu'on a employé une plus grande quantité de chlorate. M. Penny agit de même en remplaçant le chlorate de potasse par le bichromate de potasse, dont selon ce chimiste 7 $\frac{1}{2}$ correspondent à 10 d'indigotine.

INDIGO BLANC, $C^{16} H^{8} N O^{2}$.

L'indigo blanc, ou indigo réduit, qu'on nomme aussi *indigogène*, se trouve tout formé dans le suc des feuilles dont on retire l'indigo

Digitized by Google

bleu ; il est en masse cristalline, d'un éclat soyeux, blanc grisâtre, insipide, inodore, sans action sur les réactifs colorés, quoiqu'on puisse le considérer comme un acide ; mais il est si faible que l'acide carbonique le dégage de ses combinaisons avec les bases.

Quand on le chauffe dans le vide, il abandonne un peu d'eau, il se sublime un peu d'indigotine, et il reste un charbon assez abondant. Lorsqu'on chauffe au contact de l'air l'indigo blanc sec, il se change presque instantanément en indigotine, et si l'on chauffe un peu fortement, elle se réduit en vapeurs pourpres.

L'indigo blanc est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans l'alcool et l'éther ; il se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés, ainsi que dans les bases alcalinoterreuses ; la dissolution dans l'ammoniaque a souvent une teinte verdâtre, toutes les autres dissolutions sont légèrement jaunâtres. Dès qu'on les expose au contact de l'air, elles bleuissent, et l'indigotine se dépose.

Les acides étendus d'eau sont sans action sur l'indigo blanc ; l'acide sulfurique fumant le dissout, et prend une couleur pourpre foncée ; si l'on y ajoute de l'eau, la couleur devient bleue et la liqueur contient des acides *sulfindigotique*, *hyposulfindigotique* ou de l'acide *sulfopurpurique* (sulfophénicique) selon les proportions d'acide que l'on emploie. L'acide sulfindigotique sert dans la teinture, sous les noms de *bleu de Saxe* ou *de composition*. Dans le commerce on prépare en outre une matière connue sous le nom de *carmin d'indigo* en traitant l'indigo par 15 à 20 parties d'acide sulfurique monohydraté ou par 8 à 10 d'acide sulfurique fumant.

L'acide nitrique colore en bleu l'indigo blanc quand on n'agit qu'avec une très-faible quantité d'acide ; autrement, il le détruit, et la liqueur devient jaune.

On obtient l'indigo blanc dans les laboratoires au moyen du glucose et d'une dissolution alcoolique de soude. On introduit dans un flacon de 2 litres 40 grammes d'indigo en poudre et 66 grammes d'une dissolution alcoolique saturée de soude presque bouillante, et on y ajoute ensuite la dissolution alcoolique de glucose également chaude : le flacon doit être exactement plein ; on le bouche hermétiquement, on l'agite souvent, et on le renverse sur de l'eau afin que l'air ne puisse pas y pénétrer : l'indigo se réduit peu à peu et se dissout, la liqueur devient rouge ; c'est au moyen de cette liqueur devenue claire, et que l'on décante, qu'on obtient, par l'évaporation spontanée, l'indigotine pure cristallisée.

En prenant les mêmes précautions on peut également préparer

Digitized by Google

l'indigo blanc par un mélange de 1 partie d'indigo, 2 de sulfate de fer et 3 de chaux éteinte en poudre : la chaux déplace le protoxyde de fer, qui réduit l'indigo ; au bout de deux jours la réaction est terminée, on la siphone dans un flacon plein de gaz acide carbonique et d'eau contenant assez d'acides sulfureux et chlorhydrique pour saturer la chaux ; les deux liquides en se mêlant font précipiter l'indigo blanc sous la forme de flocons, qu'on lave avec de l'eau saturée d'acide sulfureux, puis avec de l'eau pure qu'on a fait bouillir, et l'on dessèche dans le vide.

L'indigo blanc est composé de :

Carbone.	72,72
Hydrogène.	4,54
Azote.	10,60
Oxygène.	12,14
	100,00

ACIDE SULFOPHÉNICIQUE,

$C^{32} H^{10} N^2 O^4, 2 (SO^3)$ ou $C^{16} H^5 N O^2, SO^3$.

L'acide sulfophénicique ou sulfopurpurique de M. Dumas est aussi nommé pourpre d'indigo ; c'est un précipité pourpre, insoluble dans un mélange d'eau et d'acide, mais qui lavé à l'eau distillée se dissout quand elle n'est plus acide : la dissolution est colorée en bleu ; il forme avec les bases des combinaisons qui sont pourpres quand elles ne sont pas en dissolution ; les sulfophénicates sont insolubles ou au moins peu solubles, même ceux à bases alcalines ; leurs dissolutions aqueuses sont bleues.

On obtient l'acide sulfophénicique en traitant l'indigo par 8 fois son poids d'acide sulfurique monohydraté : l'indigo se dissout, et produit une couleur pourpre ; on ajoute de l'eau, qui précipite l'acide sulfophénicique ; on décante et on lave avec de l'eau distillée, à laquelle on ajoute un peu d'acide chlorhydrique pur ; on continue le lavage jusqu'à ce qu'on ait entraîné les dernières traces d'acide sulfurique. On peut aussi obtenir l'acide sulfophénicique au moyen de l'acide sulfurique de Nordhausen ; mais il faut ajouter de l'eau dès qu'on a opéré le mélange.

Digitized by Google

ACIDE SULFINDIGOTIQUE, $C^{16}H^{5}NO^{2}, 2(SO^{3})$.

L'acide sulfindigotique, qu'on nomme encore *sulfindilique* ou *cérulosulfurique*, est amorphe, bleu; il a une odeur agréable; sa saveur est acide et astringente; il est soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune; la dissolution exposée à l'air se colore en bleu. C'est cet acide qui produit la liqueur dont on se sert pour la teinture en bleu de Saxe. Pour l'obtenir on traite l'indigo en poudre par l'acide sulfurique concentré ou par celui de Nordhausen; mais quand on se sert du premier de ces deux acides, il en faut 15 parties pour 1 d'indigo, et il est nécessaire de chauffer pour opérer la dissolution; tandis qu'il ne faut que 6 parties du second, et l'on opère à froid : l'acide sulfurique ne doit pas contenir d'acide nitrique, car on a vu qu'il détruisait l'indigo.

Lorsque la dissolution est achevée, on l'étend de 40 à 50 fois son volume d'eau, qui précipite l'acide sulfopurpurique, dont il se forme toujours une certaine quantité; on filtre ensuite : la dissolution contient de l'acide sulfurique, de l'acide sulfindigotique, et enfin de l'acide hyposulfindigotique.

Pour opérer la séparation de l'acide sulfurique, on lave de la laine avec du savon, puis avec une lessive faible de carbonate de soude, puis enfin avec de l'eau pure; ainsi préparée, on la met en digestion dans la dissolution des trois acides : elle se colore en bleu; l'acide sulfindigotique se dépose le premier sur la laine, ensuite c'est l'acide hyposulfindigotique, ainsi que l'a observé M. Joss. S'il était possible de reconnaître quand tout l'acide indigotique est déposé, l'on pourrait alors retirer la laine, puis en mettre une nouvelle quantité à sa place : elle s'emparerait de l'acide hyposulfindigotique; mais comme il est presque impossible de saisir ce moment, il vaut mieux opérer de la manière suivante, indiquée par Berzelius.

Lorsque la laine a absorbé ces deux acides, l'eau a retenu l'acide sulfurique; on retire la laine, on la lave à l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle n'entraîne plus d'acide sulfurique. L'eau seule ne peut pas enlever les acides de l'indigo : il faut pour cela y ajouter un carbonate alcalin; on plonge alors la laine dans de l'eau contenant un peu de carbonate d'ammoniaque, qui dissout les deux acides en se combinant avec eux et donne une liqueur bleue : la laine est complétement décolorée. La liqueur filtrée est évaporée à siccité à la température de $+50^{\circ}$; le résidu est traité par l'alcool à 80° c., qui dissout seulement l'hyposulfindigotate d'ammoniaque et laisse le sulfindigotate,

Digitized by Google

lequel est lavé avec de l'alcool, puis dissous dans l'eau distillée. On verse dans cette dissolution de l'acétate de plomb, qui produit un précipité bleu foncé de sulfindigotate de plomb, qu'on lave; on le délaye dans l'eau, afin de le décomposer par de l'acide sulfhydrique; on filtre, et l'on évapore à + 50° la liqueur jaune, qui bleuit à l'air et laisse l'acide sulfindigotique en une masse amorphe bleue, un peu déliquescente. Le charbon absorbe ces acides comme le fait la laine.

SULFINDIGOTATES.

Les sulfindigotates alcalins sont solubles dans l'eau à froid comme à chaud, les autres ne sont généralement solubles que dans l'eau bouillante; leurs dissolutions sont bleues, et paraissent rouges au soleil; ils sont insolubles dans l'alcool.

ACIDE HYPOSULFINDIGOTIQUE.

L'acide hyposulfindigotique ressemble à l'acide sulfindigotique; il forme une masse amorphe bleue, qui attire également l'humidité. On a vu que dans la préparation de l'acide sulfindigotique on séparait ces deux acides en traitant les sels ammoniacaux secs par l'alcool, qui ne dissout que l'hyposulfindigotate; on traite ensuite cette dissolution par du sous-acétate de plomb, également dissous dans l'alcool, et l'on obtient ainsi un précipité d'hyposulfindigotate de plomb bleu : il faut éviter de mettre un excès de sous-acétate de plomb, qui donnerait une couleur verte au précipité. L'hyposulfindigotate de plomb bien lavé est mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique, et l'on termine comme pour l'acide sulfindigotique.

Les hyposulfindigotates ressemblent aux sulfindigotates; ils sont plus solubles dans l'eau, et n'en diffèrent qu'en ce qu'ils sont solubles dans l'alcool.

Berzelius a indiqué plusieurs modifications que subissent les acides sulfindigotiques dans des circonstances qui ont été peu étudiées.

ACIDE SULFOVIRIDIQUE.

L'acide sulfoviridique se produit quand on évapore au bain-marie une dissolution d'hyposulfindigotate de baryte; le produit devient vert, et alors il est beaucoup plus soluble dans l'eau et l'alcool que

Digitized by Google

l'hyposulfindigotate ; si l'on traite sa dissolution par le sous-acétate de plomb, on obtient un précipité gris verdâtre, qui étant lavé, puis décomposé par l'acide sulfhydrique, donne une liqueur verte contenant le nouvel acide en dissolution ; en l'évaporant au bain-marie à + 80°, on obtient une masse verte, dure et très-acide, ressemblant à de la gomme.

ACIDE SULFOPURPURIQUE.

L'acide sulfopurpurique forme une masse amorphe, dure, brune, soluble dans l'eau, qu'elle colore en pourpre. On obtient ce nouveau composé en dissolvant 1 partie de sulfindigotate de potasse dans 50 parties d'eau de chaux ; on chauffe en vase clos, la liqueur se colore bientôt en pourpre ; on la filtre pour séparer du carbonate de chaux qui s'est produit, et qui est coloré en brun : on fait passer un courant de gaz acide carbonique dans la liqueur pour précipiter l'excès de chaux, on chauffe pour chasser l'excès d'acide carbonique, puis on filtre et l'on évapore la liqueur à siccité. Le résidu est traité par l'alcool, qui dissout les corps étrangers et seulement des traces de sulfopurpurate de chaux ; on dissout alors dans l'eau, qui se colore en pourpre, et l'on y verse de l'acétate de plomb, qui donne un précipité brun rouge ; on le lave, puis on le décompose par l'acide sulfhydrique ; après avoir filtré on évapore à + 50° jusqu'à siccité.

ACIDE SULFOFLAVIQUE.

L'acide sulfoflavique cristallise en dendrites jaunes, qui ont une saveur franchement acide. Quand on chauffe au contact de l'air le mélange de sulfindigotate de potasse et d'eau de chaux, la liqueur devient d'abord verte, puis rouge et enfin jaune ; on sature alors l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que la dissolution devienne parfaitement rouge, on évapore à siccité, on traite ensuite le résidu brun ainsi obtenu par l'alcool à 82° c., qui se colore en jaune, en dissolvant le sulfoflavate de chaux ; on y verse de l'acétate de plomb, qui donne un précipité jaune citron, la liqueur reste colorée en rouge ; on lave le précipité avec de l'alcool, on le met en suspension dans l'eau pour le décomposer par l'acide sulfhydrique, on filtre, et par l'évaporation spontanée l'on obtient l'acide, sous la forme de dendrites jaunes.

Digitized by Google

ACIDE SULFOFULVIQUE ET ACIDE SULFORUFIQUE.

Le résidu insoluble dans l'alcool qu'on obtient dans la préparation de l'acide sulfoflavique contient l'acide sulforufique et l'acide sulfofulvique combinés avec la chaux ; on traite par l'eau, qui les dissout, puis on y verse une dissolution de sous-acétate de plomb, qui produit un précipité rouge clair, que ne donnerait pas l'acétate neutre ; on le lave et on le décompose ensuite par l'acide sulfhydrique, on filtre et l'on évapore à une douce chaleur : on obtient ainsi une masse sous forme d'extrait sec, qui est un mélange d'acide sulfoflavique et d'acide sulforufique : on traite ce mélange par l'alcool absolu, qui dissout le premier en se colorant en jaune rougeâtre ; l'alcool évaporé à une douce chaleur laisse l'acide sous la forme d'un extrait amorphe jaune foncé.

Le résidu, insoluble dans l'alcool absolu, est repris par l'eau, qui dissout l'acide sulforufique en se colorant en rouge ; par l'évaporation on obtient un extrait d'un rouge foncé.

ISATINE, $C^{16} H^{5} N O^{4}$.

L'isatine cristallise en gros prismes, d'un jaune légèrement rougeâtre foncé, ou en petits prismes d'un rouge jaunâtre, très-éclatants ; elle est inodore ; elle est fusible, en répandant des vapeurs jaunes très-irritantes ; par le refroidissement elle se prend en une masse cristalline ; projetée sur une lame de platine chauffée ou sur un charbon rouge, elle se volatilise, sans décomposition très-sensible, en répandant la même odeur que l'indigo ; mais à la distillation sèche elle se décompose en grande partie, et laisse un abondant résidu de charbon.

L'isatine est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau et l'alcool bouillants. L'acide sulfurique de Nordhausen la dissout à froid, en se colorant en brun rouge ; si l'on chauffe, elle se décompose. L'acide nitrique la dissout à chaud, en se colorant en rouge brun : elle cristallise par le refroidissement ; si l'on fait bouillir, elle se décompose en donnant une matière résineuse et de l'acide oxalique.

Le chlore et le brome donnent avec l'isatine plusieurs dérivés, qu'on nomme *chlorisatine*, *bichlorisatine*, *bromisatine* et *bibromisatine*. L'iode est sans action.

Digitized by Google

L'acide sulfhydrydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque transforment l'isatine en *isathyde* et en dérivés sulfurés de ce nouveau composé.

Les alcalis caustiques fixes forment avec l'isatine des *isatites* à froid et des *isatates* à chaud. Si on la distille avec de l'hydrate de potasse, on obtient de l'aniline.

L'ammoniaque donne avec l'isatine plusieurs produits, qui varient selon la concentration du réactif; ce sont l'*imésatine*, l'*imasatine*, l'acide *isamique*, etc. Tous ces produits traités à chaud par les alcalis fixes dégagent de l'ammoniaque.

Pour obtenir l'isatine, on pulvérise 100 parties d'indigo, qu'on mêle avec une quantité d'eau suffisante pour en faire une bouillie, que l'on chauffe modérément, puis on y ajoute peu à peu 60 à 70 parties d'acide nitrique en agitant continuellement; on fait bouillir jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu : la dissolution est alors colorée en jaune. On étend ensuite de beaucoup d'eau; l'isatine, qui se trouve mêlée avec une matière résineuse brune, que l'on sépare en filtrant, se dépose par le refroidissement. L'eau mère sert à traiter le résidu contenu dans le filtre : ce résidu abandonne une nouvelle quantité d'isatine par l'ébullition; on filtre de nouveau la liqueur bouillante, qui par le refroidissement dépose de l'isatine; et l'eau-mère sert à traiter le nouveau résidu : on répète cette opération deux ou trois fois. Cette isatine n'est pas encore pure : on la lave avec de l'eau très-légèrement ammoniacale, puis on la dissout dans l'eau bouillante, afin de la faire cristalliser de nouveau; enfin, on dissout les cristaux produits dans l'alcool bouillant, dont le refroidissement laisse cristalliser de l'isatine. L'indigo peut en donner 18 pour 100 de son poids.

L'isatine est composée de :

Carbone.	65,30
Hydrogène.	3,40
Azote.	9,52
Oxygène.	21,78
	100,00

CHLORISATINE, $C^{16} H^{4} C N O^{4}$.

La chlorisatine cristallise en prismes lamelleux, rhomboïdaux, d'un jaune rougeâtre, très-éclatants; elle est inodore; sa saveur est

Digitized by Google

amère ; sa poussière irrite fortement les organes respiratoires et provoque l'éternuement. Quand on la chauffe à l'air libre, elle fond en un liquide brun en répandant des vapeurs jaunes qui ont la même odeur que l'indigo projeté sur un charbon rouge. A la distillation sèche elle se sublime et se charbonne en partie.

La chlorisatine est insoluble dans l'eau froide, et assez soluble dans l'eau bouillante, qu'elle colore en jaune rougeâtre ; elle est très-soluble dans l'alcool : ces dissolutions ne rougissent pas la teinture de tournesol, elles communiquent à la peau une odeur désagréable, que l'on a beaucoup de peine à faire disparaître.

L'acide sulfurique concentré dissout la chlorisatine sans l'altérer ; l'eau la précipite de cette dissolution. L'acide nitrique la décompose en produisant une matière résineuse, de l'acide oxalique et une petite quantité d'un composé azoté qui cristallise en grains.

L'acide sulfhydrique en traversant une dissolution alcoolique de chlorisatine donne un précipité blanc, qui augmente quand on y ajoute de l'eau. M. Erdmann le nomme *sulfochlorisatine*, et lui donne pour formule $C^{16} H^5 Cl N S^4$.

Les alcalis caustiques transforment la chlorisatine en acide *chlorisatique*, dont la formule est $C^{14} H^5 Cl N O^5, HO$, en fixant un équivalent d'oxygène et un d'eau ; ce dernier peut être remplacé par un équivalent de base.

Quand on verse une dissolution de nitrate d'argent ammoniacal dans une dissolution alcoolique de chlorisatine contenant de l'ammoniaque, on obtient un précipité couleur lie de vin, qu'on nomme *chlorisatite d'argirammonium*, dont la formule est $NH^3 Ag O, C^{16} H^3 Cl N O^3$.

On obtient la chlorisatine en faisant passer un courant de gaz chlore dans de l'eau tenant de l'isatine en suspension et légèrement chauffée. Quand la réaction est achevée, on laisse déposer, on décante, on lave à l'eau froide, puis on dissout dans l'alcool bouillant pour faire cristalliser.

On peut aussi l'obtenir en traitant de même l'indigo en poudre, mais alors on obtient en même temps la chlorisatine et la bichlorisatine, que l'on sépare au moyen de la cristallisation dans l'alcool bouillant, dont la chlorisatine se sépare de la première.

Digitized by Google

BICHLORISATINE, $C^{16} H^5 Cl^2 N O^4$.

La bichlorisatine cristallise en aiguilles jaunes, légèrement orangées, ou en petites lames très-éclatantes; les cristaux sont fusibles, volatils en partie; à la distillation sèche elle fond d'abord, puis laisse une masse noire : une très-petite quantité de la matière se sublime.

La bichlorisatine est un peu soluble dans l'eau froide; elle est plus soluble que la chlorisatine dans l'eau bouillante et l'alcool : c'est pourquoi elle reste toujours dans les eaux mères qui ont donné la chlorisatine, et dans lesquelles on la fait cristalliser par concentration.

Les alcalis caustiques la transforment en acide bichlorisatique, dont la formule est $C^{16} H^5 Cl^2 N O^5, HO$; cet acide forme avec l'alcali employé une dissolution rouge, qui prend la consistance d'une bouillie et devient d'un noir violacé.

M. Hoffmann en distillant la chlorisatine et la bichlorisatine avec l'hydrate de potasse a obtenu l'aniline chlorée et l'aniline bichlorée.

M. Erdmann en faisant passer un courant de gaz chlore dans les dissolutions alcooliques de chlorisatine et de bichlorisatine saturées bouillantes, tant que la liqueur est chaude, a obtenu une masse visqueuse, jaune brunâtre, mêlée de paillettes jaunes; il se forme en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque et les produits de l'action du chlore sur l'alcool. La masse visqueuse contient de la quinone perchlorée, de l'acide quintichlorophénique, etc. (*Journ. f. prakt. Chem.*, t. XIX, p. 321, et t. XXIV, p. 1, 1840.)

BROMISATINE, $C^{16} H^4 Br N O^4$.

La bromisatine cristallise en prismes brillants, d'un jaune orangé; elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool concentré bouillant; elle se comporte comme la chlorisatine; distillée avec l'hydrate de potasse, elle donne de la bromaniline.

On obtient la bromisatine en faisant agir le brome sur de l'indigo en poudre. Après avoir lavé à l'eau bouillante, on traite le résidu par l'alcool bouillant pour dissoudre la bromisatine.

Digitized by Google

BIBROMISATINE, $C^{16} H^3 Br^2 N O^4$.

La bibromisatine, beaucoup plus soluble que la bromisatine, reste en dissolution dans les eaux mères qui ont donné la bromisatine; par leur concentration la bibromisatine cristallise en prismes droits à base rectangle, brillants, d'une couleur orangée; elle se comporte avec les réactifs comme la bichlorisatine. La bibromisatine en dissolution dans l'alcool absolu traitée à une douce chaleur par une dissolution alcoolique de potasse donne des paillettes noires, qui paraissent bleues par réfraction; c'est un composé qu'on nomme bromisatite de potasse, dont la formule est $KO, C^{16} H^2 Br N O^3$.

ACIDE ISATIQUE, $C^{16} H^6 N O^5, HO$.

L'acide isatique, dont nous avons indiqué la formation précédemment, ne peut pas être isolé facilement; il forme des sels qui sont plus ou moins solubles; celui d'argent cristallise en beaux prismes jaunes.

ACIDE CHLORISATIQUE, $C^{16} H^5 Cl NO^5 HO$.

On ne peut pas isoler cet acide; les chlorisatates sont tous plus ou moins solubles : quelques-uns cristallisent bien; celui de plomb, qui est peu soluble à froid, forme un précipité gélatineux jaune, qui devient floconneux, et d'une couleur qui ressemble à celle du biiodure de mercure; presque tous sont jaunes.

ACIDE BICHLORISATIQUE, $C^{16} H^4 Cl^2 N O^5, HO$.

On peut obtenir cet acide sous la forme d'un précipité jaune en traitant le bichlorisatate de potasse par l'acide chlorhydrique : on ne peut pas le purifier facilement ni le dessécher, car même dans le vide il se dédouble en bichlorisatine et en eau : il est soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune clair; si l'on fait bouillir, il se dédouble comme lorsqu'on le dessèche.

Les bichlorisatates sont généralement solubles; ceux de plomb et

Digitized by Google

d'argent sont seulement solubles dans une grande quantité d'eau bouillante; ils sont jaunes ou rouges.

Les acides bromisatique et bibromisatique ont la plus grande ressemblance avec les acides chlorisatiques, et leurs sels aussi.

ISATHYDE, $C^{16} H^{6} N O^{4}$.

L'isathyde est à l'isatine ce que l'indigo blanc est à l'indigo bleu; c'est un corps blanc, légèrement grisâtre, insipide, inodore, cristallisable en lames ou en prismes obliques à base rectangle. Quand on chauffe l'isathyde, elle se colore en brun violet, et dès qu'elle commence à fondre elle se décompose; le résidu contient une substance soluble dans l'alcool et donne des cristaux brun rouge.

L'isathyde, à peine soluble dans l'eau, est très-peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. L'acide nitrique bouillant la décompose, en donnant une poudre violette, qui se dissout à la longue. La potasse la change en isatate de potasse et en *indine potassée*, puis en *hydrindine potassée*, etc.

Pour obtenir l'isathyde on introduit de l'isatine en poudre dans un ballon avec de l'eau, du zinc pur et un peu d'acide sulfurique; on chauffe légèrement: l'hydrogène naissant est absorbé par l'isatine et produit l'isathyde, qui se dépose en poudre cristalline; on lave par décantation, et l'on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool jusqu'à ce qu'il ne se colore plus en jaune par l'isatine non décomposée, qu'il dissout.

CHLORISATHYDE, $C^{16} H^{5} Cl N O^{4}$.

On ne peut pas obtenir ce composé par l'action du chlore sur l'isathyde; mais lorsqu'on traite la chlorisatine par le sulfhydrate d'ammoniaque, il se forme un précipité blanc insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante, mais assez soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par le refroidissement en croûtes cristallines, dans lesquelles on ne peut découvrir aucune forme distincte : ces cristaux fondent à + 180° environ, en se dédoublant en 2 équivalents de chlorisatine, 1 de chlorindine et 4 d'eau.

$$4 (C^{16} H^{5} Cl N O^{4}) = 2 (C^{16} H^{4} Cl N O^{4}) + C^{32} H^{8} Cl^{2} N^{2} O^{4} + 4 (HO).$$

Digitized by Google

La chlorisathyde se dissout dans la potasse caustique bouillante, qui se colore en jaune; par le refroidissement il se dépose des cristaux de chlorisatate de potasse; en ajoutant de l'acide chlorhydrique à l'eau mère, il se forme un précipité jaune clair, composé de chlorindine et d'un acide, soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en un précipité jaune citron, et que M. Erdmann nomme *acide chlorisathydique*.

L'ammoniaque dissout la chlorisathyde à chaud, en se colorant en rouge; par le refroidissement il se forme un précipité rouge.

BICHLORISATHYDE, $C^{16} H^4 Cl^2 N O^4$.

La bichlorisathyde ressemble à la chlorisathyde, et se prépare de la même manière, au moyen de la bichlorisatine et du sulfhydrate d'ammoniaque; elle se comporte avec les réactifs comme la chlorisathyde : avec la potasse elle donne de la bichlorindine.

SULFISATHYDE, $C^{16} H^6 N O^3 S$.

La sulfisathyde forme de petits cristaux blancs, insipides, inodores; quand on la chauffe elle fond, puis se décompose en donnant des composés volatils et un résidu charbonneux. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. On obtient la sulfisathyde en chauffant avec de la potasse la bisulfisathyde en dissolution alcoolique; après quelque temps la sulfisathyde se dépose; pour la purifier on la lave à l'alcool bouillant, puis on la dessèche à l'étuve.

BISULFISATHYDE, $C^{16} H^6 N^2 O^2 S^2$.

La bisulfisathyde est en grains d'un gris jaunâtre; elle est insipide, inodore; quand on la chauffe, elle fond puis se décompose : il se dégage de l'acide sulfhydrique; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther bouillants.

On obtient la bisulfisathyde en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique dans une dissolution alcoolique d'isatine très-concentrée bouillante.

La dissolution alcoolique de bisulfisathyde traitée par le bisulfite

Digitized by Google

d'ammoniaque donne un sel cristallisable, qu'on a nommé *sulfisatanite d'ammoniaque*, qui prend la forme prismatique ou de tables rectangulaires. Laurent lui donne pour formule $NH^4 O$, $C^{16} H^{10} NO^4$, $S^2 O^4 + 2 HO$, d'après l'analyse qui lui a donné des résultats qu'il groupe ainsi :

Carbone.	38,7
Hydrogène.	4,1
Azote de l'ammonium.	5,4
Soufre.	13,0
Oxygène.	31,7
Eau de cristallisation.	7,1
	100,0

Le sulfisatanite d'ammoniaque est un peu jaunâtre, très-soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool; sa dissolution alcoolique traitée par le chlorure de platine donne un précipité jaune ; ce chloroplatinate décomposé par l'acide sulfhydrique donne l'acide *sulfisataneux*, qui reste en dissolution; par l'évaporation on l'obtient en aiguilles aplaties.

Pendant le traitement par le bisulfite d'ammoniaque il se forme un précipité rouge clair, qui est un mélange d'indine et d'une substance blanche, qui quelquefois est seule. Laurent la nomme *isatane*, dont la formule serait $C^{32} H^{12} N^2 O^8$ ou $C^{16} H^6 N O^6$, d'après l'analyse qui lui a donné par le calcul :

Carbone.	68,57
Hydrogène.	4,28
Azote.	10,00
Oxygène.	17,15
	100,00

ainsi ce serait de l'isathyde moins 2 équivalents d'oxygène, ou de l'indine plus 1 équivalent d'eau.

L'isatane est très-peu soluble dans l'alcool; par la chaleur elle fond, devient d'un rouge brun, en se dédoublant en isatine et en indine. L'acide nitrique bouillant la décompose en produisant une poudre rose violacée, qui ressemble à la nitrindine : une dissolution alcoolique bouillante de potasse la dissout en se colorant en jaune sans produire d'hydrindine, mais de l'isatine et une matière résineuse, qui se précipitent quand on sature la potasse par de l'acide chlorhydrique.

Digitized by Google

DÉRIVÉS AMMONIACAUX DE L'ISATINE.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer, l'isatine donne avec l'ammoniaque un grand nombre de dérivés, qui ont été obtenus par Laurent.

IMISATINE, $C^{16} H^{6} N^{2} O^{2}$.

L'imisatine cristallise en prismes droits à base rectangle; elle est incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau; elle est assez soluble dans l'alcool bouillant, mais très-peu soluble dans l'éther. On l'obtient en dissolvant l'isatine dans l'alcool absolu bouillant; on y ajoute ensuite un peu d'isatine en poudre, et l'on y fait passer un courant de gaz ammoniac sec.

En remplaçant dans cette expérience l'isatine par la chlorisatine, on obtient un composé jaune, cristallisable en tables hexagones, qui sont de la *chlorimisatine*, dont la formule est $C^{16} H^{5} Cl N^{2} O^{2}$.

IMASATINE, $C^{32} H^{11} N^{3} O^{8}$.

L'imasatine forme de petites sphères radiées, d'un jaune grisâtre ou verdâtre; elle est insoluble dans l'eau et l'éther, un peu soluble dans l'alcool bouillant: à la distillation sèche elle se décompose, et donne un sublimé d'aiguilles incolores et un abondant résidu de charbon.

On obtient l'imasatine en faisant bouillir une dissolution d'isatine dans l'ammoniaque; si l'on agit de même avec les chlorisatine et bibromisatine, on obtient la chlorimasatine et la bibromasatine.

ACIDE ISAMIQUE, $C^{32} H^{13} N^{3} O^{8}$.

L'acide isamique cristallise en belles tables rhomboïdales ou hexagonales, qui ont la couleur du biiodure de mercure; il est un peu soluble dans l'eau bouillante, qu'il colore en jaune, très-soluble dans l'alcool bouillant et moins soluble dans l'éther.

Le brome agit vivement sur l'acide isamique, en donnant un composé jaune, insoluble dans l'eau, dont la formule est $C^{32} H^{8} Br^{4} N^{3} O^{8}$, et qu'on a nommé *indélibrome*.

Digitized by Google

L'acide chlorhydrique dissout l'acide isamique en se colorant en violet. Les acides étendus d'eau le changent à l'ébullition en isatine et ammoniaque.

Laurent a obtenu l'acide isamique, qu'on nomme aussi *imasatique* et *rubindénique*, en dissolvant dans la potasse une quantité déterminée correspondant à 2 équivalents d'isatine, jusqu'à saturation; on prend d'une autre part un peu plus de 1 équivalent de sulfate d'ammoniaque, dont on fait une dissolution très-concentrée; on mêle les deux dissolutions : le sulfate de potasse qui se forme se précipite; on filtre, et l'on évapore jusqu'à consistance de sirop la dissolution, contenant de l'isatate d'ammoniaque, qui se change en isamate; on traite par l'alcool bouillant, on filtre pour séparer le sulfate de potasse qui y était resté en petite quantité ainsi que de l'imasatine, on neutralise alors l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, dont il faut se garder de mettre un excès, et par le refroidissement l'acide isamique se dépose en belles paillettes.

ISAMATES.

L'acide isamique forme des sels solubles avec les alcalis et les bases alcalinoterreuses; les isamates alcalins précipitent les sels de plomb en jaune orangé, le sublimé corrosif en rouge, le nitrate d'argent en jaune.

ACIDE CHLORISAMIQUE, $C^{32}\ H^{11}\ Cl^{2}\ N^{3}\ O^{8}$.

L'acide chlorisamique ressemble à l'acide isamique; il est en poudre cristalline rouge, plus soluble que l'acide isamique dans les divers liquides en ébullition, et dans les acides étendus il se change en ammoniaque et en chlorisatine.

On l'obtient en traitant la chlorisamide par une faible dissolution de potasse, puis en saturant l'alcali par l'acide chlorhydrique.

ACIDE BICHLORISAMIQUE, $C^{32}\ H^{9}\ Cl^{4}\ N^{3}\ O^{8}$.

Cet acide a été obtenu à l'état de sel ammoniacal en faisant bouillir la bichlorisamide avec de l'alcool.

Digitized by Google

ISAMIDE ou AMASATINE, $C^{32}H^{14}N^{4}O^{6}$.

L'isamide est une poudre d'un beau jaune, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther; lorsqu'on la fait bouillir avec l'eau, elle se transforme en isamate d'ammoniaque, qui se dissout, et en une petite quantité d'isatine : il se dégage en même temps un peu d'ammoniaque.

L'acide chlorhydrique concentré la colore en violet, l'acide étendu la change à froid en acide isamique et à chaud en isatine.

On obtient l'isamide en desséchant fortement l'isamate d'ammoniaque.

CHLORISAMIDE, $C^{32}H^{12}Cl^{2}N^{4}O^{6}$.

La chlorisamide ressemble à l'isamide, et se comporte comme elle; on l'obtient en desséchant le chlorisamate d'ammoniaque.

BICHLORISAMIDE, $C^{32}H^{10}Cl^{4}N^{4}O^{6}$.

La bichlorisamide est une poudre jaune, soluble dans l'alcool bouillant, et se comportant avec les réactifs comme la chlorisamide.

Pour l'obtenir on traite le bichlorisatate de potasse par le sulfate d'ammoniaque, on filtre, on évapore la dissolution jusqu'à siccité, puis on lave.

ISATIMIDE, $C^{48}H^{17}N^{5}O^{8}$.

L'isatimide est une poudre jaunâtre, brillante, cristalline, insoluble dans l'alcool et l'éther, mais soluble dans l'alcool ammoniacal. La potasse la dissout en dégageant de l'ammoniaque, il reste de l'isatine.

On obtient l'isatimide en faisant passer du gaz ammoniac sec sur de l'isatine mélangée avec de l'alcool. Il se forme en même temps deux autres substances; Laurent nomme la première *isatiline* : sa formule est $C^{48}H^{16}N^{4}O^{10}$, et elle forme des flocons jaunes, non cristallins; il appelle l'autre *amisitine* : elle a pour formule $C^{96}H^{39}N^{12}H^{18}$, et donne de courtes aiguilles fines.

Digitized by Google

CARMINDINE BIBROMÉE.

La carmindine bibromée est une belle substance, d'un rose carmin, qui est peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther, insoluble dans les alcalis. L'acide chlorhydrique la décompose; il se forme un produit jaune soluble dans l'alcool.

Pour obtenir la carmindine bibromée, on introduit dans un matras de la bibromisatine, de l'alcool et un peu d'ammoniaque; on chauffe doucement au bain de sable : la dissolution devient rose, il se forme un dépôt de bibromasatine; lorsque la couleur de la dissolution est devenue très-foncée on filtre la dissolution, et l'on y ajoute de l'eau, qui précipite la carmindine.

INDINE, $C^{16} H^{6} N O^{2}$.

L'indine est une poudre d'un beau rose foncé, qui, quand on la chauffe fond, se boursoufle immédiatement, et donne des aiguilles sublimées et un fort résidu de charbon. Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans l'acide sulfurique concentré, qui se colore en rouge : l'eau la précipite sans altération de cette dissolution. Le brome attaque l'indine et donne un dérivé bromé, l'*indine bibromée*, $C^{16} H^{4} Br^{2} N O^{2}$, qui est d'un violet noirâtre; l'acide nitrique la change en *nitrindine*. La potasse en dissolution alcoolique se combine avec l'indine, et donne un produit noir cristallisable, qui est l'*indine potassée*, combinaison décomposable par l'eau en indine et potasse.

Pour obtenir l'indine on peut employer l'isatine ou l'isathyde bisulfurée : on broie la substance dans un mortier avec une dissolution concentrée de potasse, de manière à en faire une pâte; on ajoute peu à peu quelques gouttes de dissolution de potasse, en continuant de broyer jusqu'à ce que la couleur devienne rose; on ajoute successivement de faibles portions d'alcool en continuant de triturer jusqu'à ce que la couleur rose soit devenue foncée; on ajoute alors une quantité notable d'alcool, on filtre et on lave avec de l'alcool, puis avec de l'eau. Le résidu est alors dissous dans une lessive concentrée de potasse caustique à une douce chaleur : il se forme des aiguilles noires d'indine potassée; on lave ces cristaux avec de l'alcool absolu, puis on les décompose par une petite quantité d'acide chlorhydrique étendu d'eau, qui laisse déposer l'indine pure en poudre rose.

Digitized by Google

HYDRINDINE, $C^{32} H^{6} N^{2} O^{4}, HO$.

L'hydrindine cristallise en petits prismes à base rhombe ou hexagone, incolores ou d'un jaune très-clair; elle est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool bouillant, dans lequel elle cristallise par le refroidissement.

On obtient l'hydrindine en traitant l'indine ou l'isathyde sulfurée par une dissolution alcoolique de potasse, qui prend une couleur noire; la liqueur se décolore peu à peu et devient jaunâtre, et par le refroidissement laisse déposer des cristaux d'hydrindine potassée, aciculaires, jaunes et brillants; en les lavant à l'eau, cette combinaison se décompose, la potasse est entraînée, il ne reste que l'hydrindine.

CHLORINDINE, $C^{16} H^{5} Cl N O^{2}$.

La chlorindine est une poudre d'un violet sale, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide chlorhydrique, soluble dans la potasse : on l'obtient en chauffant la chlorisathyde à une température un peu supérieure à + 200°, ou en la traitant par la potasse.

En traitant de même la bichlorisathyde, on obtient la bichlorindine : seulement il faut chauffer moins fortement; sa formule est $C^{16} H^{4} Cl^{2} N O^{2}$; elle ressemble à la chlorindine.

BIBROMINDINE, $C^{16} H^{6} Br^{2} N O^{2}$.

La bibromindine est une poudre d'un rouge foncé, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool : elle s'obtient en même temps que la bibromisatine, en chauffant la bibromisathyde; on traite par l'alcool, qui dissout la bibromisatine.

NITRINDINE, $C^{32} H^{8} (NO^{4})^{2} N^{2} O^{4}$.

La nitrindine est une poudre d'un rouge violacé, qui, insoluble dans l'eau, est à peine soluble dans l'alcool et l'éther; la chaleur la décompose brusquement, en laissant un volumineux charbon, qui devient incandescent même à l'abri du contact de l'air. La nitrin-

Digitized by Google

dine est soluble dans la potasse caustique, qui se colore en brun; l'acide chlorhydrique la précipite souvent sans altération; cependant quelquefois il se dépose des flocons jaunâtres.

On l'obtient en faisant bouillir l'indine avec de l'acide nitrique : il se dégage d'abondantes vapeurs nitreuses, et il se forme un dépôt violet; il faut alors cesser de chauffer : on décante la liqueur, on lave à l'eau, puis à l'alcool bouillant, pour dissoudre une matière jaune qui se forme à la fin de l'opération; si l'on chauffait trop longtemps, on n'aurait que ce dernier produit.

FLAVINDINE.

La flavindine est d'un jaune pâle; elle cristallise en aiguilles groupées, microscopiques; elle est peu soluble dans l'alcool bouillant, et se dissout facilement dans l'eau à laquelle on ajoute de l'ammoniaque. Quand on la chauffe, elle donne des vapeurs qui se condensent en aiguilles semblables à celles de l'acide benzoïque.

On obtient la flavindine en traitant l'indine ou l'isathyde sulfurée par la potasse, comme pour obtenir l'hydrindine; dans cette opération il se forme toujours de la flavindine : il s'en forme une quantité d'autant plus grande que l'ébullition est maintenue plus longtemps. On recueille le précipité sur un filtre, pour le laver avec de l'eau à laquelle on ajoute un peu d'ammoniaque : cette eau ne dissout que la flavindine, qu'on précipite en saturant l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique; on lave à l'eau pure, puis on dessèche.

MATIÈRE COLORANTE DES FEUILLES, CHLOROPHYLLE.

La chlorophylle est la matière qui colore les feuilles et les parties vertes des végétaux : selon M. Schultze, c'est elle qui colore également les animalcules vivant dans les étangs et les fossés; elle a l'apparence d'une résine; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, un peu moins dans l'éther, et dans l'acide chlorhydrique, qu'il faut étendre d'un peu d'eau, car lorsqu'il est concentré il détruit la chlorophylle au bout de quelque temps : les autres acides et les alcalis l'altèrent.

La chlorophylle est incristallisable; elle est d'un vert foncé, inaltérable à l'air, infusible; elle n'est pas altérée à + 200°, mais à une température un peu plus élevée elle se décompose.

On obtient la chlorophylle par plusieurs procédés, dont nous don-

Digitized by Google

nerons seulement celui qui semble le meilleur. On fait digérer les feuilles pendant plusieurs jours dans l'éther : la dissolution filtrée est distillée, et l'on achève l'évaporation au bain-marie dans une capsule. Le résidu est traité par l'alcool bouillant ; on filtre, et par le refroidissement il se dépose en partie une matière analogue à la cire, qu'on sépare en filtrant ; on évapore, et l'on traite encore ce résidu par l'alcool bouillant, afin de séparer le reste de la cire par le refroidissement : on filtre encore pour évaporer de nouveau à siccité et dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique ; on précipite la chlorophylle de cette dissolution au moyen du carbonate de chaux pur, qui la sépare sous la forme de flocons verts ; on jette sur un filtre, on lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique très-étendu pour dissoudre l'excès de carbonate de chaux, puis avec de l'eau distillée, enfin on dessèche à l'étuve.

Plusieurs chimistes avaient pensé déjà que la chlorophylle était un mélange de plusieurs matières différentes ; M. Fremy, adoptant cette opinion, s'est livré à des recherches qui lui ont démontré qu'en effet, outre les corps gras, dont il est difficile de débarrasser tout à fait cette substance, elle est composée de deux principes colorants différents, que l'on peut séparer en modifiant l'affinité de l'alumine pour les divers principes colorants, affinité qui est augmentée ou diminuée en y ajoutant de l'eau ou de l'alcool absolu.

La chlorophylle étant dissoute dans l'alcool, on y introduit de l'alumine hydratée, avec laquelle la matière colorante, retenue par l'alcool, ne peut pas se combiner ; mais en y ajoutant successivement de petites quantités d'eau de manière à diminuer la force de l'alcool de quelques centièmes, l'alumine donne alors une laque d'un vert foncé, tandis que l'alcool retient une matière d'un très-beau jaune ; mais si l'on ajoute immédiatement beaucoup d'eau, les deux matières s'unissent ensemble à l'alumine, qui produit alors une laque d'un vert jaunâtre. Au moyen de ces notions M. Fremy est parvenu à isoler parfaitement la couleur jaune.

Il restait à rechercher si la laque verte n'était pas elle-même produite par une couleur bleue et une jaune ; le premier moyen ne suffisant pas pour opérer ce dédoublement, M. Fremy, ayant observé que si quelques dissolvants tels que l'éther, l'alcool, etc., dissolvaient également les diverses matières colorantes de la laque produite par la chlorophylle, le sulfure de carbone s'emparait de préférence de la couleur jaune, parvint ainsi à obtenir une laque d'un vert moins jaune ; la reprenant par l'alcool pour dissoudre de nouveau

Digitized by Google

la matière colorante, puis ajoutant de l'eau pour reproduire la laque, traitant de nouveau par le sulfure de carbone, et ainsi de suite plusieurs fois, il réussit à obtenir peu à peu des verts dans lesquels la nuance jaune diminuait de plus en plus : il en conclut naturellement que cette couleur verte était composée d'une matière jaune et d'une bleue ; mais ce procédé, tout en démontrant le fait, ne permettant pas de séparer les deux couleurs, cet habile chimiste dut rechercher d'autres moyens qui pussent opérer ce résultat.

Nous allons donner succinctement ce procédé ingénieux (*Comptes rendus*, t. L, p. 405).

Sous l'influence des bases la couleur verte se change en une belle couleur jaune, très-soluble dans l'alcool et formant avec l'alumine une belle laque jaune, qui cède sa matière colorante à l'alcool, à l'éther, au sulfure de carbone.

Plusieurs réactifs, et en particulier l'acide chlorhydrique, ajoutés à la dissolution alcoolique de cette couleur lui rendent sa couleur primitive verte ; M. Fremy pouvait donc ainsi à volonté décomposer et reproduire la chlorophylle.

Après de nombreux essais, il est parvenu à empêcher les deux couleurs de se mélanger en employant deux liquides agissant différemment sur les deux matières constituant la couleur verte. Ces deux liquides sont l'éther et l'acide chlorhydrique, ce dernier liquide régénérant la couleur verte, et l'éther dissolvant avec une extrême facilité la couleur jaune.

Le liquide était formé en agitant dans un flacon un mélange de 2 volumes d'éther avec 1 d'acide chlorhydrique étendu d'un peu d'eau, afin de le saturer d'éther. Cet acide éthéré étant décanté dans un flacon contenant la chlorophylle changée en couleur jaune et agité avec elle, la couleur verte se reproduit et en même temps se dédouble en matière jaune, qui se dissout dans l'éther, tandis qu'une magnifique couleur bleue reste avec l'acide chlorhydrique, et les deux couleurs ne se mêlent plus ; mais si l'on traite par l'alcool, la chlorophylle se reproduit : M. Fremy nomme la couleur jaune *phylloxanthine* et la couleur bleue *phyllocyanine*.

Ce chimiste, poursuivant ses recherches sur les feuilles étiolées et sur les jeunes pousses, a vu que leur matière colorante était de même nature que la chlorophylle rendue jaune par l'action des alcalis, et il a pu en extraire les deux couleurs bleue et jaune.

La matière bleue est plus altérable que la jaune : elle peut perdre sa couleur sous diverses influences, puis la reprendre. Cepen-

Digitized by Google

dant, selon M. Filhol (*Comptes rendus*, t. L, p. 1182), lorsqu'on expose pendant quelques heures une dissolution de chlorophylle à la lumière solaire on ne peut plus reproduire le bleu quand on y ajoute de l'acide chlorhydrique.

MATIÈRES COLORANTES DES FLEURS.

MM. Fremy et Cloëz (*Recherches sur les matières colorantes des fleurs*) ont extrait des fleurs trois matières particulières, 1° une bleue ou rose, qu'ils ont nommée *cyanine*; 2° une jaune, qu'ils ont nommée *xanthine*, laquelle est insoluble dans l'eau; 3° une autre jaune, soluble dans l'eau, qu'ils ont nommée *xanthéine*.

CYANINE.

La cyanine est amorphe, bleue, soluble dans l'eau et dans l'alcool: elle est insoluble dans l'éther. Les acides la colorent en rouge, les alcalis en vert; elle forme avec les bases des combinaisons insolubles dans l'eau. Les corps réducteurs, tels que les acides sulfureux et phosphoreux, la décolorent; mais si on l'expose ensuite à l'action de l'oxygène, la couleur reparaît.

On retire la cyanine des pétales de bluet, de violette ou d'iris, en les traitant par l'alcool bouillant, qui se colore en bleu; on filtre, et l'on évapore à siccité au bain-marie : le résidu est alors repris par l'eau, qui ne dissout que la matière colorante et laisse des matières grasses résineuses.

La dissolution aqueuse filtrée est précipitée par l'acétate neutre de plomb, le précipité lavé à l'eau distillée est ensuite décomposé par l'acide sulfhydrique, on chauffe légèrement pour chasser l'excès de cet acide, on filtre et l'on évapore à siccité au bain-marie pour dissoudre le résidu dans l'alcool absolu; cette nouvelle dissolution est traitée par l'éther, qui précipite la cyanine en flocons bleus.

La matière colorante rose des fleurs est selon ces chimistes une modification de la cyanine, modification due à ce que les sucs de ces fleurs sont acides, tandis que dans les fleurs bleues les sucs sont neutres : si l'on traite les fleurs colorées en rose ou en rouge par les alcalis, elles deviennent bleues, puis vertes.

Ainsi les fleurs bleues, violettes ou roses doivent leur couleur à la cyanine. Les fleurs de couleur écarlate contiennent également de la cyanine modifiée, mais en outre une couleur jaune.

Digitized by Google

Il résulte des recherches de M. Filhol (*Comptes rendus*, t. L, p. 1182) que la cyanine ne contient pas d'azote, comme M. Morot l'avait pensé, et que la matière colorante des raisins noirs, que M. Glénard avait nommée *œnocyanine*, est la même que la matière colorante des fleurs bleues ou cyanine.

XANTHINE.

La xanthine est amorphe, jaune; elle est insoluble dans l'eau, dans l'alcool froid; elle est soluble dans l'alcool bouillant : elle a quelque ressemblance avec les résines.

On retire la xanthine des pétales de l'*helianthus annuus*, ou grand soleil; on traite les pétales par l'alcool absolu bouillant, on filtre, et par le refroidissement la xanthine se dépose presque en entier, avec une huile qu'on ne peut enlever qu'en la saponifiant au moyen d'une petite quantité de potasse après avoir décanté l'alcool. La xanthine étant soluble dans la dissolution savonneuse, pour l'isoler il faut ajouter un acide qui décompose le savon : traitant alors le dépôt au moyen de l'alcool froid, on dissout les acides gras seulement.

M. Filhol (*Comptes rendus*, t. L, p. 545) en examinant la xanthine a fait quelques observations, d'où il semblerait résulter que cette substance, qui se trouve non-seulement dans les fleurs, mais encore dans quelques fruits, peut se dédoubler, comme la chlorophylle, en jaune et en bleu.

XANTHÉINE.

La xanthéine est amorphe, jaune; elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Les alcalis la rendent brune; les acides détruisent cette coloration. La xanthéine forme avec les bases des laques jaunes ou brunes et insolubles.

La xanthéine se retire des pétales des dahlias jaunes; en les traitant par l'alcool, on dissout en même temps des corps gras et résineux : on distille d'abord la liqueur filtrée, pour recueillir la plus grande partie de l'alcool, puis on évapore à siccité au bain-marie. Le résidu est repris par l'eau, qui dissout seulement la xanthéine; on filtre sur un papier préalablement mouillé; on évapore de nouveau à siccité, et l'on dissout le résidu dans l'alcool absolu; la dissolution étendue d'eau distillée est traitée par l'acétate neutre de

Digitized by Google

plomb, qui forme avec la xanthéine une laque insoluble; le précipité lavé est ensuite décomposé par l'acide sulfurique, dont il ne faut pas mettre un excès; on filtre pour séparer le sulfate de plomb, on évapore à siccité la liqueur contenant la xanthéine restée en dissolution, et l'on purifie la matière colorante en la dissolvant dans l'alcool.

M. Filhol (*Comptes rendus*, t. L, p. 1182) a trouvé dans les fleurs du *crocus luteus*, dans les stigmates de divers *crocus*, dans le *safran officinal*, ainsi que dans la *fabiana indica*, une matière colorante jaune particulière, solide, amorphe, d'un beau jaune doré, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, et qui par sa solubilité dans l'eau ainsi que par son inaltérabilité apparente quand on la traite par l'acide chlorhydrique diffère essentiellement de la xanthéine.

Les fleurs contiennent encore une autre matière, jaune clair un peu verdâtre, incristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; cette matière, que Marquart nomme *résine des fleurs* et M. Hope *xanthogène*, n'est pas volatile; elle devient d'un jaune éclatant quand on l'humecte avec de l'acide chlorhydrique concentré. La couleur de cette matière disparaît quand on y ajoute de l'eau; cette eau la dissout sans en être presque colorée, mais elle prend une belle couleur jaune quand on y ajoute un alcali. Ce xanthogène se trouve également dans les parties vertes des plantes.

La xanthéine est analogue à la lutéoline, avec laquelle elle se trouve dans la gaude. On ne la trouve ni dans les mousses ni dans les plantes étiolées.

Ambourney avait essayé d'employer les feuilles de diverses plantes comme matière tinctoriale.

CAROTINE, $C^5 H^4$.

La carotine est la matière colorante de la carotte, *daucus carota*. Elle cristallise en petits prismes, couleur de cinabre, d'une odeur très-faible, insipide; elle est plus pesante que l'eau, dans laquelle elle est insoluble; elle est très-soluble dans le sulfure de carbone, mais très-peu dans l'alcool, l'esprit de bois, et l'éther. Elle fond à + 168°, en un liquide rouge foncé, transparent,

Digitized by Google

qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse, plus soluble alors dans l'alcool et l'éther que la carotine qui n'a pas été fondue ; à + 287° elle se décompose : il distille un produit huileux, il se dégage en même temps des gaz inflammables ; on trouve dans la cornue un résidu de charbon. La carotine brûle avec flamme et sans résidu quand on la chauffe fortement au contact de l'air.

Le chlore en dissolution dans l'eau décompose la carotine en la transformant en un composé chloré incolore, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther, et beaucoup plus dans le sulfure de carbone.

Pour obtenir la carotine on râpe les carottes, on en exprime le suc, qu'on étend de 5 fois son volume d'eau, puis on y ajoute un peu d'acide sulfurique étendu de 10 fois son volume d'eau, lequel précipite entièrement la matière colorante; on laisse déposer, on décante, puis on lave à l'eau par décantation ; on fait ensuite bouillir le dépôt pâteux avec une dissolution moyennement concentrée de potasse caustique, afin de saponifier la matière grasse qui a été précipitée avec la carotine et de la rendre ainsi soluble dans l'eau, et on lave à l'eau chaude pour dissoudre entièrement le savon. La carotine est encore mêlée avec des matières salines, qu'on enlève en la traitant à chaud par un excès d'acide sulfurique étendu d'eau; on lave bien à l'eau, puis avec l'alcool faible, enfin avec l'alcool absolu pour enlever ce qu'il a pu rester de matière grasse ; on dessèche au bain-marie pour dissoudre dans le sulfure de carbone; on distille pour retirer les trois quarts du dissolvant; on ajoute alors de l'alcool absolu au résidu, et l'on abandonne dans une capsule à l'évaporation spontanée, qui laisse déposer la carotine en petits cristaux.

COMPOSÉS AZOTÉS DE NATURE ANIMALE.

Ces composés sont presque tous des principes immédiats, qui se trouvent souvent tout formés dans les animaux, dans les végétaux, et sont susceptibles de subir des transformations qui donnent des séries de composés nombreux.

Tous ces corps contiennent du carbone, en grande proportion, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et souvent du soufre et du phosphore, qui y sont fréquemment dans un état de combinaisons particulières autres que celles dont nous avons eu occasion de nous occuper.

Digitized by Google

Ces composés sont solides ou liquides, quelques-uns volatils : ils sont tous décomposables par la chaleur. Leur décomposition alors donne constamment de l'ammoniaque, souvent du cyanogène, etc. Sous l'influence de l'eau et d'une température moyenne ces corps se décomposent plus facilement que ceux qui ne sont pas azotés, par une sorte de fermentation, qui produit toujours de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, et fréquemment de l'acide sulfhydrique.

A la distillation sèche, ces composés azotés donnent, comme les composés végétaux, de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, des hydrogènes carbonés, des carbures d'hydrogène, liquides et solides, un goudron, un peu d'acide acétique, du cyanogène, souvent du sulfocyanogène, de l'acide sulfhydrique et toujours de l'ammoniaque.

Quand on les calcine en présence des alcalis, ils produisent constamment un cyanure alcalin; c'est à cette réaction que l'industrie a ordinairement recours pour se procurer les cyanures, les ferrocyanures, etc. Depuis quelques années cependant on prépare le cyanure de potassium en faisant passer de l'air sur du charbon imprégné d'une dissolution de potasse porté à une température très-élevée : aussi reviendrons-nous plus tard sur les composés cyaniques, pour nous occuper de ceux dont nous avons cru ne pas devoir parler avant cette partie de la chimie.

Il y a peu d'années encore les composés organiques azotés étaient l'unique source de l'ammoniaque et de ses combinaisons; ce n'est que depuis la fabrication du gaz d'éclairage, obtenu par la distillation des houilles, que les eaux de purification de ce gaz sont venues faire concurrence aux produits de la distillation des os et aux urines provenant des vidanges des grandes villes.

L'analyse des matières animales doit donc être faite de la même manière que celle des matières végétales azotées; mais on a souvent à doser le phosphore et le soufre qu'elles contiennent. Dans quelques cas il faut, de même que pour les végétaux, analyser les cendres que laissent certains composés qui renferment du phosphore à l'état de phosphates, comme le lait et beaucoup d'autres produits, ou de l'oxyde de fer, comme le sang. Nous aurons soin de donner à leur place les méthodes par lesquelles on parvient à déterminer avec exactitude la quantité des divers corps simples que donne l'analyse élémentaire, et de plus les procédés au moyen desquels on est arrivé à les retirer à l'état de combinai-

Digitized by Google

son où ils se trouvent, comme l'acide phosphoglycérique du jaune d'œuf, etc.

L'analyse élémentaire ne peut avoir d'intérêt que lorsqu'il s'agit de déterminer exactement la composition et, s'il est possible, l'équivalent d'un composé spécial amené à un degré de pureté parfait; mais elle n'offre plus la même importance quand on a à chercher la constitution réelle d'un produit sécrété par les organes, lequel renferme toujours un nombre plus ou moins considérable de principes spéciaux unis ensemble pendant l'action vitale, et qu'il faut séparer exactement si l'on veut se rendre compte de la constitution du corps dont on cherche à déterminer la nature complexe. Comme le lait, le sang, la bile, le gluten, etc., qui tous renferment différents principes de compositions et de propriétés très-différentes, et dont chacune d'elles a une raison d'être prévue par le Créateur, que lui seul fait élaborer pendant la vie des animaux ou des plantes, et que nous sommes incapables de reproduire dans leur ensemble, bien que quelques-uns de ces composés, pris isolément, puissent dans certains cas être le résultat du travail du chimiste.

La formation du cyanogène et celle de l'ammoniaque au moyen des matières azotées est une conséquence de leur composition, puisqu'elles renferment les éléments de ces composés, éléments qui se dissocient par l'action de la chaleur ou par la fermentation putride, les mettent en présence à l'état naissant, et par conséquent dans les conditions les plus favorables pour de nouvelles combinaisons.

On trouve même quelquefois des combinaisons du cyanogène toutes formées dans certains produits naturels; ainsi nous avons montré que l'essence de moutarde pouvait être considérée comme étant un sulfocyanure d'allyle.

Nous ne reviendrons pas sur l'histoire du cyanogène : on a vu ses propriétés, les moyens par lesquels on l'obtenait à l'état de pureté dans les laboratoires; et en parlant de l'extraction du fer, nous avons eu l'occasion de dire que dans les hauts fourneaux il s'en produisait des quantités assez notables, ce qui résulte naturellement du procédé que l'on essaye en grand au moyen du charbon imprégné de potasse.

Les acides cyanhydrique, ferro et ferricyanhydrique et l'acide cyanique ont également été étudiés ainsi que les combinaisons sulfurées, que nous nous contentons seulement de rappeler; mais il est d'autres combinaisons, qui sont le résultat de la décomposition de

Digitized by Google

composés d'origine animale, et dont nous avons cru devoir renvoyer l'explication à cette partie de notre ouvrage : ce sont les acides cyanurique, cyanilique et leurs dérivés; nous en parlerons à la suite de l'acide urique et de l'urée, qui servent à les obtenir. Nous n'aurons pas à revenir sur l'ammoniaque, dont l'histoire a été faite en entier.

MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

Les matières albuminoïdes existent toutes formées, mais sous des modes différents, dans les parties solides ou liquides des animaux ainsi que dans quelques organes des végétaux. Les trois états particuliers les mieux connus des matières albuminoïdes sont distingués les uns des autres par les noms d'*albumine*, de *fibrine*, et de *caséine*.

Ces substances n'existent pas à l'état de pureté parfaite ; elles sont ordinairement mêlées avec d'autres composés, dont on a souvent beaucoup de peine à les séparer d'une manière absolue.

Les substances albuminoïdes sont amorphes ; elles contiennent du soufre, qui semble essentiel à leur composition; à la distillation sèche elles donnent de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique. Quand on les fait bouillir avec une dissolution de potasse caustique, la liqueur traitée par un acide dégage de l'acide sulfhydrique.

L'acide chlorhydrique fumant dissout les matières albuminoïdes en se colorant en bleu quand on agit au contact de l'air; sans cela l'on obtient une dissolution jaune.

M. Millon (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIX, p. 507, 3e série) a montré que la dissolution du mercure dans son poids d'acide nitrique concentré colore en rouge très-foncé les matières albuminoïdes ; cette réaction est tellement sensible qu'elle peut accuser la présence de $\frac{1}{100,000}$ de matière albuminoïde dans l'eau.

Toutes ces substances éprouvent le même genre d'altération quand on les traite par les agents d'oxydation, comme un mélange de bioxyde de manganèse ou de bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique. Les très-nombreux produits que l'on en obtient appartiennent aux séries acétique et benzoïque.

Enfin, les substances albuminoïdes se décomposent très-rapidement sous l'influence de l'humidité et d'une température moyenne en donnant des produits qui offrent de grandes différences, selon les circonstances dans lesquelles la décomposition s'est opérée;

Digitized by Google

cette facilité extrême d'altération fait qu'elles peuvent agir comme ferments.

Quand l'altération a lieu sous l'influence de l'humidité et d'une chaleur moyenne, sans addition de corps étrangers, les produits de la décomposition sont ammoniacaux et sulfurés; mais si cette altération s'opère en présence de composés qui peuvent éprouver un dédoublement, comme le sucre, alors elle tend à produire d'autres corps albuminoïdes, tels que la diastase, la levûre de bière, la lie de vin, etc., qui dans un grand nombre de circonstances sont eux-mêmes des ferments plus énergiques que l'albumine, la fibrine et la caséine. Alors ce n'est pas une véritable décomposition, mais c'est seulement une transformation de ces corps en d'autres corps de même nature.

Tels sont les caractères communs à ces substances, qui semblent avoir exactement la même composition, quoique leurs analyses présentent cependant quelques différences, résultant probablement de leur défaut de pureté; en effet, il est presque impossible de les séparer tout à fait des matières minérales qu'elles contiennent.

La constitution chimique de ces corps est sans doute la même, et les différences que l'on observe dans quelques-unes de leurs propriétés tiennent peut-être aux diverses matières minérales avec lesquelles ces corps sont mêlés ou combinés, et à leur état physique.

En effet, MM. Bouchardat et Denis ont démontré qu'en faisant digérer la fibrine ou la caséine coagulée avec de l'eau acidulée ou avec des sels à bases alcalines, on pouvait dissoudre ces albuminoïdes dans l'eau et produire ainsi des liquides se coagulant par la chaleur et déviant le plan de polarisation de la lumière.

D'une autre part, MM. Scherer et Lieberkühn ont trouvé qu'en traitant l'albumine et la fibrine par les alcalis caustiques on leur communiquait les propriétés de la caséine.

Tous ces faits tendent donc à faire penser que ces trois substances sont identiques, mais qu'elles se trouvent seulement sous des états allotropiques particuliers.

Gerhardt (t. IV, p. 132) pensait que l'on pouvait considérer ces substances comme formées par un principe unique, qui serait un acide faible, tantôt soluble, tantôt insoluble (par exemple l'acide tartrique anhydre, le chloral, l'alédhyde, etc.), et constituerait l'albumine du blanc d'œuf, celle du sérum du sang, solubles et coagulables par la chaleur, à l'état de bialbuminate de soude; que la caséine du lait, soluble et incoagulable par la chaleur, serait de l'albuminate

Digitized by Google

neutre de potasse, et qu'enfin la fibrine serait de l'albumine insoluble ou coagulée plus ou moins mélangée de phosphates terreux.

M. Mülder croit que ces composés ne sont que de la protéine combinée avec du soufre, du phosphore et divers sels. MM. Lebonte et Goumoens ne regardent pas l'albumine comme une substance simple, mais comme le résultat de l'union d'une substance cristallisable, insoluble dans l'acide acétique, et d'une autre substance amorphe, soluble dans l'acide acétique, d'où elle est précipitée par la potasse.

ALBUMINE.

L'albumine présente deux modifications, soluble et insoluble. Sous la première de ces formes elle se trouve dans le blanc d'œuf, le sérum du sang, dans diverses humeurs du corps des animaux, telles que le chyle, la lymphe, etc., et dans les excréments, qui en contiennent une proportion considérable à la suite des affections de la muqueuse du canal intestinal.

L'urine ne contient de l'albumine que dans les cas de certaines maladies, comme le croup, l'hydropisie, la néphrite, la phthisie, etc. Les liquides dans lesquels on la rencontre sont toujours alcalins et contiennent différents sels; quand on les évapore à siccité et incinère le résidu solide, les cendres qui restent renferment toujours un carbonate alcalin.

La dissolution d'albumine dévie à gauche la lumière polarisée; chauffée à + 45°, cette dissolution ne se trouble pas; à + 60°, elle se trouble un peu; à + 65° elle produit quelques flocons; et vers + 75° elle se prend en une masse solide, opaline, blanche. Si l'albumine est délayée dans dix fois son poids d'eau, elle ne se coagule pas par la chaleur.

Quand on fait bouillir pendant trois jours environ de l'eau tenant de l'albumine coagulée en suspension; cette albumine se change en une matière soluble, que M. Mülder nomme *trioxyde de protéine*, à laquelle il donne pour formule $C^{40}\ H^{31}\ N^{5}\ O^{15}$, HO, et qui exposée à un courant électrique se coagule à l'extrémité du pôle positif. Lassaigne a pensé que cet effet devait être produit par les acides des sels qu'elle contient naturellement, puisque en opérant avec de l'albumine pure la coagulation n'a pas lieu.

Les acides, le chlore, le brome coagulent l'albumine; l'alcool produit le même effet, mais si l'on y ajoute un alcali il n'y a pas

Digitized by Google

de coagulation; l'éther ne solidifie qu'une petite partie de l'albumine du blanc d'œuf ou du sérum du sang : si la dissolution d'albumine est très-concentrée, elle devient alors assez épaisse pour qu'on puisse la croire coagulée.

L'acide tannique coagule immédiatement l'albumine, en produisant une combinaison solide, élastique, imputrescible. La créosote, l'aniline la coagulent aussi; mais les huiles et les essences sont sans action sur elle.

Quand on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'acide acétique à une dissolution d'albumine du blanc d'œuf étendue d'eau, la dissolution se trouble et devient opaque au bout de vingt-quatre heures : en l'examinant attentivement on y voit une grande quantité de petits corps arrondis, qui produisent un mycoderme nommé *penicillum glaucum*, lequel a été observé par MM. Dutrochet, Andral et Gavarret.

La potasse solide change l'albumine en *leucine* et en *tyrosine* : lorsqu'on ajoute une très-petite quantité de potasse ou de soude caustique à du sérum étendu de deux fois son volume d'eau distillée, la liqueur ne présente pas de réaction alcaline; si l'on en ajoute assez pour que la liqueur commence à brunir le curcuma, et si l'on fait bouillir, la liqueur ne se coagule pas, elle forme une pellicule comme le lait : l'albumine prend ainsi les propriétés de la caséine.

La dissolution d'albumine ou l'albumine liquide évaporée à une température qui ne dépasse pas +40° reste sous la forme de plaque transparente, amorphe, à peine colorée, insipide et inodore.

La dissolution d'albumine se putréfie facilement, en donnant de l'acide valérique, de l'acide butyrique, un acide oléagineux, un corps cristallin, une substance soluble en violet dans l'acide chlorhydrique, et de la *tyrosine*.

L'albumine forme des précipités avec la plupart des dissolutions de sels métalliques, et forme ainsi des albuminates, dont la composition doit faire penser qu'elle se comporte comme un acide bibasique.

Les albuminates alcalins sont seuls solubles; celui de potasse peut cependant, comme l'albumine, présenter les deux états soluble et insoluble. On obtient ces albuminates en traitant l'albumine par les alcalis caustiques ou carbonatés : en opérant à froid, l'albuminate se prend en une masse gélatineuse; si on le lave à l'eau froide pour enlever l'excès d'alcali, on obtient un albuminate soluble dans l'eau bouillante; mais si on le lave d'abord à l'alcool, il est insoluble.

Digitized by Google

L'albuminate de soude est tout formé dans le blanc d'œuf et dans le sérum du sang; il y est mêlé avec du phosphate de chaux et du sel marin : le sérum contient trois fois autant de résidu salin que le blanc d'œuf.

La propriété que possède l'albumine de former des précipités avec les sels métalliques la fait employer avec succès dans les cas d'empoisonnement par les sels de cuivre ou par le sublimé corrosif. Dans les deux cas il faut éviter d'employer un excès notable de blanc d'œuf, parce que ces précipités sont solubles dans un excès d'albumine; celui qui est produit par le sublimé corrosif est soluble en outre dans le chlorure de sodium : c'est pourquoi l'on doit faire vomir le plus tôt possible après que l'on a fait avaler le blanc d'œuf délayé dans l'eau.

L'albumine est employée pour imprimer sur toile les couleurs insolubles, comme l'outremer : l'impression une fois opérée, on chauffe à la vapeur, afin de coaguler l'albumine et de fixer ainsi les matières colorantes qui sont mélangées avec elle.

L'albumine peut être coagulée par la chaleur ou l'alcool concentré; elle est blanche, opaque, élastique; elle rougit le tournesol. Quand on la dessèche, elle devient jaune, translucide, cornée, cassante; quand on plonge l'albumine coagulée et desséchée dans l'eau, elle en absorbe cinq fois son poids et reprend son aspect primitif.

Lorsque, au lieu d'alcool concentré, l'on se sert d'alcool étendu d'eau et en petite quantité, le précipité qui se forme est soluble; si l'albumine est fortement délayée avec de l'eau et si l'on y ajoute une petite quantité d'alcool, en agitant pour mélanger jusqu'à ce que la liqueur devienne un peu opaline, au bout d'un certain temps cette liqueur se prend en une gelée transparente, qui se dissout quand on la chauffe légèrement.

Pour obtenir l'albumine pure, on se sert du sérum du sang ou mieux du blanc d'œuf; voici le procédé qui a été donné par M. Würtz :

Le blanc d'œuf est composé de cellules transparentes, contenant un liquide presque incolore, qui offre une réaction alcaline; on le mêle avec 2 fois son volume d'eau, on agite pour briser les cellules, qui se séparent sous forme de pellicules; on passe sur un linge, et dans la liqueur on verse du sous-acétate de plomb, dont il faut éviter l'excès, qui dissoudrait le précipité formé; on lave à l'eau pure, on met en suspension dans l'eau, et l'on y fait passer un cou-

Digitized by Google

rant d'acide carbonique : la masse devient de plus en plus liquide, et forme beaucoup de mousse ; on jette sur un filtre lavé à l'acide, puis à l'eau pure ; la liqueur filtrée retenant une petite quantité de plomb, on y ajoute un peu d'acide sulfhydrique, puis on chauffe au bain-marie à + 60°, afin de produire quelques flocons qui enveloppent et entraînent le sulfure de plomb ; on filtre de nouveau, et l'on évapore dans de larges capsules à fond plat en ne dépassant pas + 40°.

M. Lieberkühn obtient également l'albumine pure de la manière suivante. On étend le blanc d'œuf de son volume d'eau, on agite, on filtre, et l'on réduit la liqueur au volume primitif en évaporant à + 40° ; on y ajoute alors une dissolution concentrée de potasse caustique, qui produit bientôt une masse gélatineuse, jaunâtre, élastique, transparente, qu'on divise en petites parties ; on les épuise par l'eau distillée froide, à l'abri du contact de l'air, jusqu'à ce que la masse n'ait plus de réaction alcaline ; on la dissout ensuite dans l'eau bouillante, et on la précipite par l'acide acétique ou l'acide phosphorique ; on lave jusqu'à ce que l'eau ne présente plus de réaction acide : l'albumine est alors sous la forme insoluble.

Dans ces deux modes de préparation l'albumine ne laisse aucun résidu sensible par son incinération.

Les nombreuses analyses de l'albumine présentent des différences selon leur origine.

	BLANC D'ŒUF SOLUBLE SÉCHÉ A			
	+ 100°	+ 140°		+ 130°
Carbone	51,91	53,40	52,9	53,5
Hydrogène	7,15	7,01	7,2	7,0
Azote	»	»	15,6	15,6
Oxygène	»	»	»	»
Soufre	1,72	»	»	1,8
	Rüling.		Würtz.	Lieberkühn.

Digitized by Google

	BLANC D'ŒUF COAGULÉ		
	par la chaleur sèche à + 140°	par l'acide sulfurique.	
Carbone	52,9	54,2	54,1
Hydrogène	7,2	7,4	7,7
Azote	15,8	15,8	»
Oxygène	»	»	»
Soufre	»	»	»
	Würtz.	Hruschauer.	

	SÉRUM				
			de bœuf séché à		d'homme veineux.
			+ 100°	+ 110°	
Carbone	53,7	54,7	50,31	53,11	53,3
Hydrogène	7,1	7,2	7,09	7,01	7,3
Azote	15,8	15,7	»	»	15,7
Oxygène	»	»	»	»	»
Soufre	0,7	»	1,38	»	»
	Mülder.		Rüling.		Dumas et Cahours.

	SÉRUM		
	du cerveau.	d'hydrocèle.	liquide d'hydropique.
Carbone	54,8	54,2	53,6
Hydrogène	7,2	7,1	7,2
Azote	16,3	15,1	15,7
Oxygène	»	»	»
Soufre	»	»	»
	Jones.	Scherer.	

Digitized by Google

De l'ensemble de ces analyses on a calculé les nombres suivants pour la composition totale de l'albumine :

Carbone.	53,59
Hydrogène.	6,95
Azote.	15,65
Oxygène.	21,83
Soufre.	1,98
	100,00

M. Lieberkühn en déduit la formule $C^{144} H^{112} N^{18} O^{44} S^{2}$, qui est d'accord avec la composition des albuminates.

ALBUMINE VÉGÉTALE.

La plupart des sucs végétaux contiennent de l'albumine en dissolution; quand on les fait bouillir, cette albumine ne se coagule qu'en petite quantité, parce que ces liquides contiennent beaucoup d'eau, mais en les concentrant préalablement on en obtient une quantité assez considérable.

L'albumine végétale est souvent colorée en vert par de la chlorophylle, et quelquefois en gris; elle est ordinairement mêlée avec une substance analogue à la cire, que l'on peut enlever au moyen de l'éther.

L'albumine est mêlée avec la *légumine* dans beaucoup de graines, principalement dans les graines oléagineuses, dont on peut l'extraire après avoir exprimé l'huile, ou bien en faisant une forte émulsion, à laquelle on ajoute de l'éther, à volume égal; on agite, puis on laisse reposer : il se forme alors deux couches : celle qui est en dessus est l'éther, qui retient les matières grasses en dissolution; la couche inférieure, ou aqueuse, retient en dissolution l'albumine, la légumine et les autres substances qui sont solubles dans l'eau. Au moyen de l'ébullition on coagule l'albumine, tandis que la légumine et les autres substances restent dissoutes, ce qui permet de séparer l'albumine par la filtration.

La farine des céréales contient aussi de l'albumine; lorsqu'on lave la pâte de farine de froment pour en extraire le gluten, l'eau qui entraîne l'amidon retient l'albumine en dissolution : on laisse déposer l'amidon, on décante l'eau, que l'on filtre ensuite; en évaporant, puis faisant bouillir, on en coagule l'albumine, qui doit être purifiée. Pour cela on la fait digérer pendant quelque temps

Digitized by Google

à + 75° avec de la diastase; on décante, on traite ensuite par l'alcool, puis par l'éther bouillants, pour enlever les matières grasses; on dessèche, on pulvérise, on reprend par l'éther, et l'on dessèche dans le vide.

Les liquides animaux qui contiennent l'albumine sont toujours alcalins; dans les végétaux, ceux qui contiennent l'albumine sont neutres ou bien ont une réaction acide.

L'albumine végétale présente les mêmes réactions que l'albumine animale; ainsi elle se coagule par la chaleur, est précipitée par le tannin, le bichlorure de mercure, etc., et n'est pas précipitée par l'acide acétique.

Celle que l'on retire des amandes douces s'altère facilement, et se comporte alors comme un ferment spécial, auquel on donne les noms d'*émulsine* et de *synaptase*, qui réagissent sur l'amygdaline, la salicine, etc., en produisant l'essence d'amandes amères, etc., réaction dont nous avons parlé.

L'analyse de l'albumine végétale a montré qu'elle était composée exactement des mêmes éléments que l'albumine animale et dans les mêmes rapports :

	ALBUMINE				
	de froment.		de seigle.	de pois.	de pomme de terre.
Carbone	54,4	53,74	54,1	52,00	53,06
Hydrogène	7,2	7,11	7,8	6,75	7,21
Azote	15,9	15,66	15,9	»	»
Oxygène	»	»	»	»	»
Soufre	»	»	»	0,80	0,97
	Jones.	Dumas et Cahours.	Jones.	Rüling.	

La composition de l'albumine d'amandes douces semble différer assez sensiblement de celles que nous venons de citer; Jones y a trouvé :

Carbone	56,3
Hydrogène	7,0
Azote	13,8

Digitized by Google

M. Liebig a trouvé dans les cendres de l'albumine, qui en contient 3,17 pour 100, un carbonate alcalin, des phosphates de chaux et de magnésie, du phosphate alcalin et des traces de fer, c'est-à-dire les mêmes corps dont sont composées les cendres du lait.

GLOBULINE.

Les globules du sang contiennent une matière albumineuse, qui y est combinée avec la matière colorante; Berzelius lui a donné le nom de *globuline :* elle se trouve aussi dans le cristallin de l'œil.

Cette substance diffère un peu de l'albumine : sa dissolution se trouble à + 73°, et ne se coagule qu'à + 93°; elle est soluble dans l'eau : cette dissolution a une réaction faiblement alcaline sur les papiers réactifs. Quand on y ajoute un peu d'acide acétique elle devient opaline, et alors se coagule à + 50°; l'alcool concentré la précipite; elle se comporte comme l'albumine avec les acides minéraux et les sels métalliques.

M. Lehmann a trouvé dans les cendres de la globuline du cristallin : des phosphates de chaux et de magnésie, un phosphate alcalin, des sulfates et des chlorures solubles, sans carbonates alcalins.

La globuline du sang de femme contenant la matière colorante a donné à M. Dumas, déduction faite des cendres :

Carbone.	55,1
Hydrogène.	7,1
Azote.	17,2
Oxygène.	»
Soufre.	»

PARALBUMINE.

M. Scherer a trouvé dans une liqueur hydropique de l'ovaire une albumine qu'il croit un peu différente de celles du sang et du blanc d'œuf. Selon lui, elle n'est pas entièrement coagulée par l'ébullition, et celle qui a été précipitée de la dissolution aqueuse par l'alcool peut se redissoudre dans l'eau.

Digitized by Google

FIBRINE.

La fibrine se trouve dans le sang, dans la lymphe; elle constitue presque entièrement la partie solide des muscles, et s'y trouve mêlée avec les vaisseaux, les nerfs, etc., dont on a beaucoup de peine à la séparer : M. Liebig pense que cette dernière fibrine diffère de celle du sang.

La fibrine récemment préparée est sous la forme de filaments mous, élastiques, translucides; elle est insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther : quand on dessèche dans le vide de la fibrine récemment obtenue, elle perd, d'après M. Chevreul, 80 p. 100 d'eau; et si ensuite on la plonge dans l'eau, elle ne peut en absorber que trois fois son poids, et ne reprend pas son aspect primitif.

La fibrine desséchée à une douce chaleur, à l'étuve, devient dure, diaphane, d'un aspect corné, jaunâtre ou grise; elle est insipide et inodore.

Quand on fait bouillir longtemps avec de l'eau de la fibrine parfaitement lavée, il distille de l'ammoniaque, et il se dissout, selon MM. Dumas et Cahours, une substance particulière, qui serait le *trioxyde de protéine* de M. Mülder, et suivant le même chimiste une autre substance, insoluble, qu'il nomme *bioxyde de protéine*; la substance dissoute ne se prend pas en gelée par le refroidissement, elle est précipitée par l'acide nitrique et le tannin. MM. Dumas et Cahours, déduction faite des cendres, l'ont trouvée composée de :

Carbone.	47,9
Hydrogène.	6,8
Azote.	15,0
Oxygène.	30,3
	100,0

Chauffée avec de l'eau à + 65° dans un tube scellé à la lampe, la fibrine se dissout presque entièrement, et ne laisse qu'un faible résidu : la liqueur est précipitée par les acides. Le résidu que donne l'acide acétique se dissout dans un excès de cet acide.

La fibrine humide abandonnée à l'air se transforme peu à peu en un liquide épais, visqueux, qui a l'odeur du vieux fromage : il contient une matière albumineuse; pendant cette décomposition, il se forme de l'ammoniaque, des acides acétique, valérique, buty-

Digitized by Google

que, de la leucine, un acide huileux, etc. M. Scherer a trouvé cette matière albumineuse composée de :

Carbone.	53,9
Hydrogène	7,0
Azote.	15,6
Soufre.	1,6
Oxygène.	»

La fibrine qui n'a pas été soumise à l'ébullition ou n'a pas été traitée par l'alcool décompose immédiatement l'eau oxygénée, sur laquelle l'albumine n'a aucune action : elle absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et dégage de l'acide carbonique.

Lorsqu'on traite la fibrine par l'acide nitrique, elle se colore en jaune; si l'on chauffe légèrement, il se dégage de l'azote, et il reste de l'acide xantoprotéique. L'acide chlorhydrique concentré dissout la fibrine en se colorant en violet; si l'on chauffe au contact de l'air, la fibrine se décompose en ammoniaque, en leucine et en tyrosine; elle donne en outre une matière brune, une autre, qui est sucrée, et un corps cristallisé.

La dissolution de la fibrine dans l'acide chlorhydrique concentré étant étendue d'eau laisse déposer une matière blanche, qu'on nomme *chlorhydrate de fibrine,* composé insoluble dans l'eau acidulée, soluble dans l'eau pure.

La fibrine se dissout aussi à la longue dans l'eau contenant $\frac{7}{1000}$ d'acide chlorhydrique; au bout de quelques heures la dissolution se prend en une gelée transparente, soluble dans l'eau pure, coagulable par la chaleur, précipitable par le tannin, par le sublimé corrosif, etc., et présentant ainsi les caractères de l'albumine. MM. Bouchardat et Sandras ont observé qu'en ajoutant un peu de suc gastrique à l'acide chlorhydrique, la fibrine se dissolvait beaucoup plus vite : c'est pour cette raison qu'elle se dissout si rapidement dans l'estomac.

Selon M. Mulder la fibrine absorbe 7,1 pour 100 de son poids de gaz chlorhydrique, et forme un composé peu soluble dans l'eau.

L'acide sulfurique concentré mis en contact avec la fibrine du sang la change en une gelée transparente, jaunâtre, insoluble dans un excès d'acide : celle des muscles forme dans les mêmes circonstances une matière gélatineuse, qui se dissout ensuite complétement. Lorsqu'on ajoute de l'eau à cette dissolution et qu'on la fait bouillir pendant quelque temps, on obtient du sulfate d'ammo-

Digitized by Google

niaque, de la leucine et une autre substance, soluble dans l'alcool.

L'acide phosphorique ordinaire transforme la fibrine en une gelée blanche, insoluble dans l'eau tant qu'il reste de l'acide, mais soluble dans l'eau pure : cette dissolution n'est pas précipitée par les acides. L'acide métaphosphorique agit comme l'acide sulfurique.

La fibrine immergée dans l'acide acétique s'en imbibe immédiatement; elle devient translucide, et se change en une gelée incolore, qui est soluble dans l'eau, selon M. Dumas, surtout quand elle provient d'un jeune animal : quelques physiologistes et chimistes ont trouvé que la fibrine des jeunes animaux avait beaucoup d'analogie avec l'albumine.

MM. Lebonte et Goumoens considèrent la fibrine comme composée de deux substances, de parties fibreuses, légèrement jaunâtres, dentelées, et de granulations qui y sont adhérentes : en traitant la fibrine par de l'acide acétique cristallisable les granulations se dissolvent seules, les fibres restent intactes. Si l'on filtre la dissolution et si on la concentre en évaporant à une douce chaleur, le liquide se couvre d'une pellicule, puis se prend par le refroidissement en une gelée, qui étant desséchée ne peut plus se dissoudre dans l'eau.

La dissolution de fibrine dans l'acide acétique est précipitée par les acides chlorhydrique et sulfurique ainsi que par la potasse ou la soude, mais dans ce dernier cas le précipité est soluble dans un excès d'alcali.

La fibrine se dissout dans les dissolutions de potasse ou de soude caustiques : cette dissolution étant précipitée, en saturant l'alcali par les acides acétique ou phosphorique, puis ajoutant ces acides en assez grand excès pour dissoudre le précipité, chauffant ensuite et laissant refroidir, les sels neutres y produisent alors un précipité en flocons blancs.

Quand les dissolutions alcalines ne sont pas trop étendues, la fibrine se gonfle d'abord, puis forme une gelée, qui se dissout quand on chauffe à + 60° : la dissolution est jaunâtre, un peu trouble; on l'éclaircit par filtration : cette dissolution se comporte comme les albuminates alcalins.

Si l'on fait bouillir la fibrine avec une dissolution alcaline caustique concentrée, il se dégage de l'ammoniaque et d'autres produits volatils, il se forme un sulfure alcalin, un acide gras volatil, qui reste en combinaison avec l'alcali, et de la protéine.

Avec la potasse fondue la fibrine dégage de l'hydrogène et de l'am-

Digitized by Google

moniaque; il se forme de la leucine, de la tyrosine, du butyrate, du valérate, de l'oxalate de potasse.

La fibrine se dissout facilement dans son poids d'eau contenant 1 pour 100 de soude caustique et un sixième de son poids de nitrate de potasse.

Le tannin de la noix de galle se combine avec la fibrine humide : il la durcit et la rend imputrescible; il la précipite de ses dissolutions saturées dans les acides ou les alcalis.

La dissolution de la fibrine dans les alcalis est précipitée par les dissolutions métalliques, telles que l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre et le sublimé corrosif.

La fibrine traitée par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse ou de bichromate de potasse donne les mêmes résultats que l'albumine.

La fibrine est la substance qui détermine la coagulation du sang quelque temps après sa sortie des veines; malgré la fluidité de ce liquide, M. Dumas pense que la fibrine n'y est pas en dissolution, mais dans un grand état de division, qui persiste par le mouvement de la circulation et cesse par le repos, en raison de la tendance qu'elle offre à produire un tissu membraneux.

Pour retirer la fibrine on fouette vivement le sang au sortir de la veine; elle s'attache aux brins du balai, et le liquide dont elle a été séparée n'est plus coagulable spontanément : ce liquide est le sérum, dont nous avons parlé.

La fibrine ainsi obtenue est colorée en rouge par les globules du sang qu'elle a retenus : pour la décolorer on la pose sur un tamis, afin de la laver à grande eau, en la malaxant, et mieux, selon M. Melsens, en la divisant brin à brin pendant le lavage; enfin, en ajoutant un peu d'acide acétique à l'eau de lavage, la fibrine en se gonflant par l'intervention de cet acide laisse mieux voir les impuretés qu'elle contient et facilite leur séparation; on lave ensuite à grande eau, pour enlever l'acide acétique : malgré ces précautions, il est très-difficile d'enlever tous les débris de globules.

On peut aussi laisser le caillot se former, le couper en tranches minces et le soumettre à des lavages sur un tamis pour achever comme avec la fibrine séparée par le battage.

On obtient la fibrine plus pure en faisant écouler le sang au sortir de la veine sur un douzième de son poids de sulfate de soude cristallisé mis en poudre et humecté; on agite ensuite, et l'on jette sur un filtre humecté avec une dissolution de sulfate de soude,

Digitized by Google

sur lequel restent les globules du sang; si la liqueur filtrée en a entraîné quelques-uns, on l'étend de son volume d'eau pour filtrer de nouveau, et l'on recommence ainsi jusqu'à ce que la liqueur laisse déposer la fibrine.

La fibrine des muscles se retire à l'état d'assez grande pureté en hachant la chair très-menu; on la lave après à grande eau sur un tamis, puis on la délaye avec de l'eau contenant 10 p. 100 d'acide chlorhydrique, qui donne une dissolution trouble; on la filtre, puis on neutralise l'acide avec de l'ammoniaque, qui précipite la fibrine; on lave ensuite à l'eau pure.

La fibrine obtenue de ces diverses sources et par ces différents moyens n'est pas encore tout à fait pure : elle contient des matières grasses avec de l'eau; il faut donc la laver d'abord avec de l'alcool, ensuite avec de l'éther.

M. von Baumhauer extrait la fibrine de la chair de poisson en enlevant d'abord la peau et les arêtes; il la hache ensuite et la pétrit sous un courant d'eau jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus de parties solubles : la matière est alors passée à travers un tamis clair, qui retient les parcelles de peau; on la chauffe alors à + 80° avec de l'eau, pour donner de la cohésion aux fibres, que l'on traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante; enfin, ce chimiste la fait macérer dans de l'acide acétique, qui la réduit en une gelée transparente, laquelle se contracte par les lavages à l'eau froide, et ne renferme plus que très-peu de sels étrangers.

La fibrine retirée d'une chair quelconque contient toujours plus ou moins de tissu cellulaire et de débris de vaisseaux, dont il est presque impossible de la débarrasser.

Quand on fait bouillir longtemps la fibrine avec de l'eau, elle dissout une substance qui, selon M. Bouchardat, a toutes les propriétés de la gélatine, mais dont la proportion est très-variable. MM. Dumas et Cahours, qui ont répété l'expérience, ont trouvé que cette substance ne se prenait pas en gelée, mais qu'elle était précipitée par le tannin et l'acide nitrique, et que, déduction faite de 11 pour 100 de cendres qu'elle contenait, elle était composée de :

Carbone.	47,9
Hydrogène	6,8
Azote	15,0
Oxygène.	30,3
	100,0

Digitized by Google

Cependant, ce qui était avancé par M. Bouchardat a été confirmé par M. Baumhauer : le produit précipité par le carbonate d'ammoniaque ne laisse pas de cendres par sa calcination, et ce chimiste y a trouvé :

Carbone.	52,9
Hydrogène. . . .	6,9
Azote	15,9
Oxygène.	24,3
	100,0

La fibrine a été analysée par un grand nombre de chimistes ; leurs résultats présentent des différences assez grandes : il est probable qu'elles tiennent à son défaut d'homogénéité, car si l'on s'en rapportait à ce qu'ont avancé MM. Lehonte et Goumoens elle serait, comme on l'a vu précédemment, le produit de l'association de deux substances différentes, et celle qui provient de la chair serait toujours mêlée, dans des proportions variables, de tissu cellulaire et de fragments de vaisseaux :

FIBRINE DU SANG VEINEUX D'HOMME.

	Dumas et Cahours.	Scherer.	
Carbone.	52,6	53,7	54,3
Hydrogène. . . .	7,0	7,1	7,2
Azote.	16,8	15,8	15,8
Oxygène.	»	»	»
Soufre.	»	»	»

FIBRINE DE LA CHAIR.

	Strecker.		
	De bœuf.	De poule.	De poisson.
Carbone.	53,7	54,5	54,7
Hydrogène. . . .	7,3	7,3	7,2
Azote.	»	15,8	15,4
Oxygène.	»	»	»
Soufre.	»	1,2	1,5

Les quantités de soufre varient de 0,4 à 1,6 ; M. Mulder admet de plus dans la fibrine 0,3 de phosphore, mais aucun autre chimiste n'y en a signalé.

Digitized by Google

FIBRINE VÉGÉTALE, ZYMOME.

On désigne par ces noms une substance que l'on peut retirer du gluten en le traitant à plusieurs reprises par l'alcool bouillant jusqu'à ce que ce liquide ne dissolve plus rien; après cette opération la fibrine végétale contient encore du périsperme de la graine et de l'amidon : il faut dessécher, réduire en poudre, et traiter par l'eau et la diastase à + 70° pour convertir l'amidon en glucose, qui se dissout.

M. Liebig préfère délayer la farine dans de l'eau en assez grande quantité pour en faire une bouillie, qu'il chauffe jusqu'à ce que toute la masse soit devenue fluide : le gluten séparé de l'amidon flotte dans la liqueur en flocons gris, qu'on dissout dans une lessive faible de potasse caustique, après les avoir lavés ; on neutralise la potasse par un acide, qui précipite en même temps la fibrine et la glutine ; on lave, puis on enlève la glutine au moyen de l'alcool bouillant.

La fibrine végétale humide s'altère et se change en diastase (nous avons décrit la diastase, t. V, p. 106) ; cette altération se produit de même pendant la germination. Les cendres de la fibrine végétale ne contiennent pas d'alcali : son analyse donne à peu près les mêmes résultats que celle de la fibrine animale.

FIBRINE DU GLUTEN DE BLÉ.

	Scherer.	Jones.	Dumas et Cahours.
Carbone.	54,2	53,1	53,2
Hydrogène.	7,3	7,0	7,0
Azote.	15,8	15,6	16,4
Oxygène.	»	»	»
Soufre.	»	»	»

GLUTINE OU GLAÏADINE.

La glutine se trouve, comme on vient de le voir, dans le gluten des céréales ; celui du froment en contient beaucoup plus que ceux de seigle, d'orge et de sarrasin ou blé noir. La glutine se dissout dans l'alcool, dont on se sert pour séparer la fibrine du gluten ; en évaporant cette dissolution filtrée, épuisant ensuite le résidu par l'eau

Digitized by Google

bouillante pour la purifier, la glutine reste sous la forme d'une masse molle, glnante, jaunâtre, qui a une réaction acide.

La glutine est insoluble dans l'eau et dans l'éther, et se dissout dans l'alcool bouillant; cette dissolution se trouble quand on y ajoute de l'eau, et devient laiteuse.

La glutine séchée se dissout dans les alcalis caustiques et dans les acides. La dissolution de glutine dans l'alcool ou dans l'acide acétique est troublée par le tannin, de même que lorsqu'on y fait passer un courant d'acide carbonique.

M. François pense que c'est la glutine qui donne aux vins blancs et aux cidres la maladie qu'on nomme *la graisse*, et il a proposé de parer à ce grave inconvénient en introduisant dans ces liqueurs une certaine proportion de tannin.

Il est probable que le trouble qui se manifeste dans les vins blancs qu'on charge artificiellement d'acide carbonique pour les rendre mousseux est aussi produit par la glutine, et pour l'éviter il conviendrait de commencer par traiter le vin au moyen du tannin et ensuite de le soutirer pour le charger du gaz.

La glutine a sensiblement la même composition que la fibrine et l'albumine.

MUCINE.

Le gluten, d'où l'on extrait la fibrine et la glutine, contient en outre, selon Théodore de Saussure, une autre substance, soluble dans l'eau, à laquelle ce chimiste a donné le nom de *mucine*, laquelle se trouve avec la glutine dans la dissolution alcoolique : on y ajoute de l'eau, on fait bouillir pour distiller l'alcool, on filtre pour séparer la glutine, et l'eau évaporée au bain-marie laisse la mucine, sous la forme d'une couche transparente, qui offre quelques-unes des propriétés de la fibrine et de l'albumine végétale.

GLUTEN.

Quand le gluten, dont nous venons de voir en grande partie la constitution, est de bonne qualité, c'est une matière d'un gris jaunâtre clair, d'une odeur fade; il est élastique, assez mou pour s'étaler un peu quand on le met dans une soucoupe. Souvent les farines ont été avariées ou trop échauffées par la mouture; le gluten est alors grenu et se rassemble difficilement. Quand on le sèche, il perd les trois quarts environ de son poids.

Digitized by Google

Le gluten se dissout peu à peu dans l'eau contenant 2 millièmes d'acide chlorhydrique (Bouchardat, *Comptes rendus*, t. XIV, p. 962); la dissolution filtrée se comporte comme celle d'albumine. L'acide acétique dissout le gluten : la dissolution est trouble, épaisse, difficile à filtrer ; en neutralisant l'acide par de l'ammoniaque, le gluten se sépare. La potasse caustique en dissolution étendue dissout aussi le gluten ; sa dissolution neutralisée par un acide laisse déposer le gluten sous forme de flocons.

Le gluten des diverses céréales diffère un peu de celui du froment. Les farines des différentes variétés de froment n'en contiennent pas la même quantité, et cette quantité varie aussi selon la porportion et la qualité des engrais, la nature du sol, celle du climat, et la température de la saison qui a produit la récolte. Or, c'est la quantité et la qualité du gluten contenu dans une farine qui lui donnent plus de valeur. Les meilleures farines ne contiennent pas plus de 11 pour 100 de leur poids de gluten sec ; celles qui sont de qualité inférieure en contiennent de 8 à 9 pour 100.

Quand la farine de froment est mêlée avec celle de légumineuses, le gluten qu'on en obtient n'a pas d'élasticité et ne peut former de pâte liée : il passe à travers les tamis avec l'amidon ; celui qu'on obtient d'un mélange à parties égales de farines de froment et de seigle est noirâtre, très-visqueux : il s'étale sur une soucoupe beaucoup plus que le gluten de froment pur, il adhère aux doigts. Avec un mélange de froment et d'orge, le gluten ne se réunit pas : il est sec, d'un brun rougeâtre, et semble formé de filaments tordus qui se croisent. Le gluten qui provient d'un mélange de froment et d'avoine est d'un jaune noirâtre : sa surface est parsemée de petits points blancs ; celui d'un mélange de froment et de sarrasin est homogène, gris noirâtre, sec, et ne s'étale pas. Enfin, un mélange de froment et de maïs donne un gluten jaunâtre, ferme, qui ne s'étale pas comme celui de froment.

Le gluten des farines avariées n'a ni lien ni élasticité : aussi la pâte qu'on en fait n'est-elle pas bien liée ; mais l'observation ayant montré que certains sels, tels que le sulfate de cuivre, l'alun, avaient la faculté de rendre au gluten les propriétés qu'il avait perdues, les boulangers s'en servaient pour corriger ce défaut. On conçoit que ce moyen pernicieux, surtout l'emploi du sulfate de cuivre, pratiqué particulièrement en Belgique, a dû être sévèrement défendu. Rien n'est plus facile que de le reconnaître : en effet, en brûlant une petite quantité de pain, reprenant les cendres par une petite

Digitized by Google

quantité d'acide, filtrant et neutralisant exactement la liqueur, puis l'essayant avec le ferrocyanure de potassium, la couleur rouge plus ou moins intense qui se produit décèle immédiatement la présence du cuivre; au moyen des réactifs convenables on retrouve de même l'alun dans les cendres du pain.

Pour obtenir le gluten, on fait une pâte solide de farine de froment en la mêlant avec la moitié de son poids d'eau; quand la pâte est bien homogène, on la malaxe dans le creux de la main sous un petit filet d'eau (voir la figure t. V, page 97) au-dessus d'un tamis fin, qui retient les parcelles de gluten qui peuvent être séparées et laisse passer seulement l'amidon. On peut aussi opérer dans une capsule de porcelaine remplie à moitié d'eau. Depuis un certain nombre d'années on extrait en grand le gluten en recueillant d'une autre part l'amidon; ce gluten est employé de diverses manières : comme aliment, on en ajoute à une sorte de pain spécial, afin de le rendre plus nourrissant.

CASÉINE.

La caséine se trouve dans le lait. Quelques chimistes ont pensé que, comme l'albumine, elle pouvait présenter deux modifications, mais cette opinion n'a pas été confirmée.

La caséine est solide, amorphe, blanche; à peine soluble dans l'eau, elle est insoluble dans l'alcool; elle est très-soluble dans les lessives alcalines, et soluble dans un grand nombre d'acides employés en excès; quelques sels, les carbonates alcalins, le chlorure de sodium, le chlorhydrate d'ammoniaque, le nitrate de potasse, le phosphate de soude la dissolvent également. La caséine humide rougit faiblement la teinture de tournesol; quand on sature de caséine une faible dissolution alcaline, la réaction de cette dernière sur le papier rouge ne s'opère plus.

Les dissolutions de caséine dans les alcalis sont précipitées par tous les acides, excepté par l'acide carbonique, ce qui différencie la caséine de la glucine : le précipité se redissout dans un excès d'acide.

C'est à la formation de l'acide lactique aux dépens du sucre de lait qu'est due la coagulation spontanée du lait.

Lorsqu'on fait bouillir la caséine coagulée avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, il se forme un sulfure alcalin : si l'on fond la caséine avec de la potasse caustique, il se dégage de l'ammoniaque, puis de l'hydrogène; la masse brunit d'abord, et

Digitized by Google

après devient jaune : la matière est alors soluble dans l'eau et composée de tyrosine, de leucine, de valérate, d'oxalate de potasse, enfin d'un autre sel de potasse, formé, selon M. Liebig, par un acide volatil qui a une odeur d'excréments.

La caséine humide peut se dissoudre entièrement dans l'eau contenant un demi-millième d'acide chlorhydrique : la dissolution filtrée sur un papier mouillé, pour séparer un peu de matière grasse, possède les propriétés de l'albumine, et dévie à gauche la lumière polarisée. La caséine en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique concentré le colore en bleu ou en violet.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une dissolution de caséine dans l'ammoniaque on obtient les mêmes produits qu'avec l'albumine.

Les dissolutions de caséine sont précipitées par l'alun, les acétates neutre et basique de plomb, le sulfate de cuivre, le nitrate de mercure. Le sublimé corrosif donne un précipité blanc volumineux, qui est soluble dans l'acide acétique. Le tannin précipite la dissolution alcaline de caséine, même quand cette dissolution est très-étendue; la solution de caséine dans l'acide acétique est précipitée par l'iodate et le chromate de potasse ainsi que par le ferrocyanure de potassium. L'alcool coagule la caséine.

La caséine traitée par un mélange d'acide sulfurique et de composés oxydants, tels que le bioxyde de manganèse, se comporte comme l'albumine.

La dissolution alcaline de caséine est facilement coagulée par la *présure*, matière soluble, que l'on extrait de la *caillette*, qui est la membrane muqueuse intérieure du quatrième estomac des jeunes veaux; c'est avec la présure que l'on coagule le plus ordinairement le lait pour la fabrication des fromages. Il ne faut qu'une très-faible quantité de cette matière pour obtenir ce résultat : ainsi l'on fait tremper une tranche de caillette dans un peu d'eau, et après quelque temps de macération cette petite quantité d'eau peut coaguler deux mille fois son volume de lait frais à la température de + 30°.

La préparation de la présure varie selon les divers pays. En Suisse on prend la caillette, on la vide du lait caillé qu'elle contient, on sale légèrement son intérieur, on la gonfle, puis on la fait sécher à une chaleur modérée : quand on veut s'en servir, on la coupe en morceaux, on la met dans un litre de petit lait ou d'eau tiède avec un peu de sel; après deux jours de macération on peut

Digitized by Google

se servir du liquide ; après quatre ou cinq jours on enlève les morceaux de caillette qui faisaient fermenter la liqueur, laquelle pourrait alors donner un mauvais goût au fromage. On peut conserver ce liquide pendant plusieurs semaines en le tenant dans un endroit frais, dans des vases bouchés. C'est ainsi qu'on prépare la présure dans le Limbourg.

En Lombardie on vide la caillette, on la sale et la sèche; on la hache ensuite, on la mêle avec du sel et du poivre en poudre, et l'on en fait une bouillie épaisse en y ajoutant un peu de petit-lait ou d'eau. Lorsqu'on veut se servir de cette présure, on en met une petite quantité dans un linge fin, dont on fait un nouet que l'on promène dans le lait tiède.

Dans le Gloucester on procède de la manière suivante, ce qui permet de préparer une grande quantité de présure, laquelle se conserve très-bien. On opère sur six caillettes que l'on sèche et sale pour ne les préparer qu'après un an; au bout de ce temps on y ajoute deux citrons et huit litres d'eau; et deux mois après on peut s'en servir. Dans cette préparation l'action de l'acide citrique s'ajoute à celle de la présure elle-même.

Comme on le voit, dans toutes ces recettes on a recours au sel, qui n'intervient probablement que comme un moyen de conservation. Ce n'est pas de la caillette de veau seule qu'on se sert, on prend aussi quelquefois celle de l'agneau (en Auvergne) et celles du chevreau et du cochon de lait.

Souvent la caillette, qui doit être parfaitement lavée et séchée, est conservée dans une saumure, qui n'est autre chose qu'une solution saturée de sel marin et filtrée.

Selon M. Liebig, cette coagulation serait due à ce que la présure détermine une fermentation lactique; cet acide en se formant opère la coagulation, et la liqueur présente toujours une réaction acide. Cependant MM. Selmi et Heintz ont obtenu de cette manière la coagulation même avec du lait auquel on avait ajouté un peu de carbonate de soude, mais en opérant à + 60°. La liqueur avait néanmoins une réaction alcaline : ce résultat est donc en opposition avec l'explication de M. Liebig, très-rationnelle pourtant.

D'autres substances produisent également la coagulation du lait; souvent dans les ménages on se sert de la fleur d'une sorte de chardon, de celle de l'artichaut.

Pour obtenir la caséine, après avoir ajouté à du lait récemment

Digitized by Google

trait quelques gouttes d'acide sulfurique étendu d'eau, on chauffe légèrement le mélange : la caséine se solidifie en une masse cohérente; on la lave en la pétrissant avec de l'eau distillée à plusieurs reprises, puis on la traite par une dissolution concentrée de carbonate de soude à froid: la dissolution obtenue est trouble ; on la maintient pendant quelque temps à + 20, afin de faire monter la matière grasse, qu'on enlève autant que possible ; on ôte la liqueur qui est au-dessous au moyen d'un siphon, pour précipiter de nouveau par l'acide sulfurique étendu d'eau ; on lave ensuite à plusieurs fois avec de l'eau distillée, en pétrissant, jusqu'à ce que l'eau ne soit plus acide. La caséine retient encore des matières grasses, que l'on enlève en épuisant par l'alcool et l'éther.

Les analyses de la caséine ont conduit à des résultats qui montrent que toutes ces substances, albumine, fibrine, caséine, ont sensiblement la même composition et qu'elles peuvent être toutes représentées par la même formule, $C^{48} H^{36} N^{6} O^{16}$. La moyenne de ces analyses donne pour composition :

Carbone.	53,7
Hydrogène.	7,2
Azote.	15,7
Soufre.	1,0
Oxygène.	22,4
	100,0

La caséine ayant la même composition que les autres substances albumineuses se comporte comme elles lorsqu'elle est humide. Si c'est au contact de l'air, il se forme du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque, des acides valérique et butyrique, enfin une huile d'une odeur désagréable, et selon M. Bopp une matière cristalline d'une odeur forte et un acide gras. Lorsque l'action se passe à l'abri du contact de l'air, il y a également formation d'ammoniaque et d'acides valérique et butyrique, mais en même temps d'acides acétique et caprique. Ces résultats de décomposition se présentent dans les fromages qui sont conservés trop longtemps, principalement dans le vieux fromage de Roquefort.

CASÉINE VÉGÉTALE, OU LÉGUMINE.

La légumine a été reconnue d'abord par Einhof, dans les pois, les haricots, etc.; elle existe aussi dans le gluten : il est maintenant certain qu'elle ne diffère en rien de la caséine animale, dont

Digitized by Google

elle a non-seulement la composition, mais aussi toutes les propriétés ; la légumine est accompagnée d'albumine et souvent d'une autre substance, qui selon M. Lœwenberg est précipitable par l'acide acétique et insoluble dans un excès de cet acide.

Quand on chauffe une dissolution de légumine, elle ne se coagule pas à l'ébullition, mais en s'évaporant elle se recouvre d'une pellicule comme le lait. Selon M. Lœwenberg, la légumine est insoluble dans l'eau froide, et selon MM. Dumas et Cahours elle y est soluble ; elle est insoluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool froid et dans l'éther.

La légumine précipitée de sa dissolution concentrée par l'acide acétique faible présente toujours un éclat nacré et chatoyant; précipitée par un acide, elle a toujours une réaction acide malgré les lavages multipliés.

La légumine en dépôt nacré absorbe l'acide acétique concentré en se gonflant; elle devient alors demi-transparente et soluble dans l'eau bouillante; si l'on évapore cette dissolution, on obtient une masse gommeuse, soluble dans l'eau.

D'après MM. Dumas, Cahours et Lœwenberg, la légumine précipitée de sa dissolution par l'acide acétique faible se redissout immédiatement quand on en ajoute un excès; et si l'on sature l'excès d'acide par l'ammoniaque, la légumine se précipite de nouveau, puis se dissout par un excès d'ammoniaque. Selon M. Liebig, la légumine ne se redissout pas dans l'acide acétique faible. Ces contradictions sur certaines propriétés de la légumine tiennent probablement à ce que ces habiles chimistes ont opéré sur des produits qui n'étaient pas également bien purifiés.

L'acide chlorhydrique faible précipite la légumine; s'il est concentré il la dissout et se colore en violet. L'acide sulfurique faible la précipite; l'acide sulfurique concentré broyé avec la légumine sèche la dissout en se colorant en brun, mais ne produit pas de sucre de gélatine. Avec l'acide nitrique bouillant la légumine produit de la leucine ; à l'ébullition l'acide concentré dissout la légumine sèche en dégageant des vapeurs nitreuses. L'acide nitrique faible la précipite de ses dissolutions; l'acide phosphorique trihydraté la précipite. La plupart des acides végétaux la dissolvent.

Les alcalis caustiques en dissolution dissolvent la légumine à froid; à chaud la potasse et la soude la décompose t, et il se forme des sulfures alcalins.

Digitized by Google

Les oxydes alcalinoterreux forment à froid avec la légumine des combinaisons insolubles ; à l'ébullition il y a décomposition et formation de sels solubles.

La dissolution concentrée de légumine se coagule en vingt-quatre heures au moyen de la présure : c'est ainsi qu'en Chine on obtient avec cette substance, extraite d'une variété de pois, une sorte de fromage qui se fabrique sur une grande échelle, et qui est connu sous le nom de *taô-faô*.

La légumine, comme la caséine animale, quand elle a éprouvé un commencement de putréfaction détermine promptement la fermentation du sucre.

LEVÛRE.

Toutes les substances albuminoïdes sont propres à produire des ferments par leur décomposition spontanée ; c'est pourquoi le gluten des céréales, qui contient de l'albumine, de la fibrine, de la glutine, et de la caséine ou légumine, produit dans la fermentation de la bière la levûre proprement dite, et que la glutine qui se trouve dans les fruits détermine de même la formation de la lie dans les liqueurs provenant de la fermentation du vin, du cidre et du poiré. Nous avons remis à ce volume quelques détails des observations qui ont été faites sur la levûre, dont nous avons déjà parlé dans le volume précédent, p. 235.

Les brasseurs allemands distinguent deux variétés dans la levûre qui se forme pendant la fermentation de la bière ; l'une vient à la surface, où elle est entraînée par l'abondant dégagement de gaz acide carbonique résultant de la fermentation tumultueuse ; l'autre se dépose comme de la lie : mais ces deux variétés sont identiques.

La levûre résultant de l'altération des différents corps albuminoïdes contenus dans le gluten, on peut en fabriquer à volonté : pour cela il suffit de faire une pâte épaisse de farine et d'eau froide que l'on met dans un vase légèrement couvert, après y avoir ajouté une infusion d'orge germé ou malt : au bout de trois jours la pâte a une odeur aigre et désagréable, il se dégage un peu de gaz, dont la proportion augmente graduellement ; au bout de six ou sept jours l'odeur est devenue franchement vineuse, et la pâte est propre à déterminer la fermentation alcoolique.

Nous avons donné dans le volume précédent la composition de la levûre telle qu'elle est produite par la fabrication de la bière, d'a-

Digitized by Google

près des analyses de M. Mitscherlich. Quand on incinère la levûre, elle laisse des cendres dans lesquelles ce chimiste a trouvé :

	Levûre supérieure.	Levûre déposée.
Acide phosphorique. . . .	41,8	39,5
Potasse.	39,5	28,3
Phosphate de magnésie. .	16,8	22,6
Phosphate de chaux. . .	2,3	9,7
	100,4	100,1

La levûre supérieure donne 7,65 et la levûre inférieure 7,51 de cendres p. 100.

La levûre est composée encore de deux principes, un qui est azoté et un qui ne l'est pas, qu'on peut séparer, soit par une dissolution de potasse d'après M. Schlossberger, soit par l'acide acétique d'après M. Mulder. Il ne faut agir qu'à une douce chaleur, pour ne dissoudre que la matière azotée : si l'on faisait bouillir avec la dissolution alcaline, on ferait un sulfure. La dissolution est filtrée afin de séparer la matière non azotée, et l'on sature ensuite l'alcali par un acide, ou l'acide acétique par le carbonate d'ammoniaque : il se forme alors un précipité floconneux, blanc, difficile à laver, qui devient solide, corné, jaunâtre, translucide quand on le dessèche. Cette matière se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et dans l'acide acétique. Les analyses qui en ont été faites ne donnent pas des résultats identiques ; mais ces résultats, ainsi que les deux analyses ci-dessous, qui ont été faites sur la matière séchée à + 100°, montrent que sa composition est sensiblement la même que celle de l'albumine.

	M. Mulder.	M. Schlonberger.
Carbone.	55,0	53,9
Hydrogène.	7,3	7,0
Azote.	14,0	16,0
Oxygène.	»	»
Soufre.	»	»

La matière non azotée traitée à l'ébullition par de l'acide sulfurique très-étendu d'eau a fourni à M. Schlossberger une matière sucrée, réduisant le tartrate de potasse et de cuivre comme le glucose, et ne se colorant pas en bleu par l'iode.

Selon Braconnot, la lie de vin rouge ne contiendrait pas de matière non azotée, et au contraire, selon M. Thenard, celle de vin

Digitized by Google

blanc ne contiendrait pas le principe azoté. Cependant, en général, on y trouve les deux matières mêlées avec de la crême de tartre, du tannin et la matière colorante.

La levûre de bière décompose le bioxyde et le bisulfure d'hydrogène. Quand elle est conservée humide au contact de l'air elle se comporte comme toutes les substances albuminoïdes; sous l'eau elle se putréfie également, et se transforme en une matière qui a l'apparence du vieux fromage, et dans cet état elle n'est plus propre à déterminer la fermentation alcoolique.

VITELLINE.

La vitelline est une matière azotée, qui se trouve dans le jaune des œufs d'oiseau; elle ressemble beaucoup à l'albumine, dont elle ne diffère, selon M. Gobley, qu'en ce que les sels de cuivre et de plomb ne la précipitent pas : on n'est pas bien fixé sur sa nature. M. Lehmann la considère comme un mélange d'albumine et de caséine; MM. Lebonte et Goumoens ont trouvé qu'elle est composée d'une substance cristallisable, insoluble dans l'acide acétique, et d'une autre, soluble dans cet acide et précipitable de cette dissolution par la potasse.

On obtient la vitelline en traitant par l'éther le jaune d'œuf cuit et réduit en poudre, on dissout ainsi une matière grasse; la vitelline coagulée reste seule. Lorsqu'on veut l'avoir en dissolution il faut délayer le jaune d'œuf dans une grande quantité d'eau, puis on laisse la liqueur s'éclaircir pour la décanter; cette dissolution se coagule quand on la chauffe à + 76°.

Les analyses de cette vitelline lui donnent une composition qui se rapproche beaucoup de celle de l'albumine; il est très-possible que la petite différence qu'on leur trouve ne dépende que de la présence de quelques impuretés; c'est d'autant plus probable que ces analyses offrent des différences sensibles :

	Jones.	Dumas et Cahours.	Gobley	v. Baumhauer.
Carbone. . .	53,0	51,9	52,3	52,72
Hydrogène. .	7,6	7,1	7,3	7,09
Azote. . . .	13,6	15,0	15,1	15,47
Oxygène. . .	»	»	»	»
Soufre. . . .	»	»	»	0,40

Digitized by Google

ICHTHINE.

C'est ainsi que MM. Fremy et Valenciennes nomment une sorte de vitelline qu'ils ont isolée des œufs des poissons cartilagineux, surtout de ceux de raie.

Cette substance est en grains blancs, doux au toucher; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'ichthine se dissout dans l'acide chlorhydrique sans le colorer; les acides acétique et phosphorique étendus d'eau et les autres acides concentrés la dissolvent facilement : elle se dissout lentement dans la potasse et la soude caustiques, mais non dans l'ammoniaque.

On obtient l'ichthine en faisant couler le jaune des œufs de raie dans beaucoup d'eau distillée : au fond de cette eau on voit se déposer des grains blancs, qui sont l'ichthine; on décante et on lave jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus d'albumine ni de sels. Quand on la brûle elle ne laisse que des traces de cendres. Son analyse a donné en moyenne à M. Fremy les résultats suivants :

Carbone.	50,40
Hydrogène.	7,40
Azote.	15,05
Phosphore.	1,90
Oxygène.	»

Le phosphore n'a été trouvé que dans une seule analyse. On n'a pas trouvé de soufre.

ICHTHIDINE ET ICHTHULINE.

L'ichthidine et l'ichthuline ont été trouvées par les mêmes chimistes dans les œufs des cyprinoïdes : la première, substance albumineuse, est soluble; l'autre, substance visqueuse, ressemble au gluten : traitée par l'alcool ou par l'éther elle devient pulvérulente; l'acide chlorhydrique la dissout sans se colorer. M. Fremy lui a trouvé la composition suivante :

Carbone.	52,5	53,3
Hydrogène. . . .	8,0	8,3
Azote.	15,2	»
Soufre.	1,0	»
Phosphore. . . .	0,6	»
Oxygène	»	»

Digitized by Google

ÉMYDINE.

Enfin, dans le jaune des œufs de tortue MM. Fremy et Valenciennes ont trouvé une autre matière vitelline, qu'ils ont nommée émydine, laquelle est en grains blancs, durs, transparents, très-solubles dans une dissolution étendue de potasse caustique; cette substance se gonfle seulement dans l'acide acétique, mais ne s'y dissout pas; l'acide chlorhydrique concentré la dissout sans se colorer. M. Fremy lui a trouvé la composition suivante :

Carbone.	49,4
Hydrogène.	7,4
Azote.	14,6
Oxygène.	»
Phosphore.	»

PROTÉINE.

La protéine n'est pas admise par tous les chimistes; M. Mulder (*Journ. f. prakt. Chem.*, t. XVI, p. 129) la considère comme le radical de tous les corps albuminoïdes. D'après les analyses d'un grand nombre de chimistes, la protéine contiendrait du soufre; M. Liebig ainsi que ses élèves en ont toujours trouvé, et ce chimiste ne la croit pas homogène, même lorsqu'elle a été obtenue au moyen du procédé indiqué par le chimiste hollandais. Les analyses montrent en effet qu'elle n'est qu'un albuminoïde impur.

Pour obtenir la protéine on traite l'albumine ou la caséine successivement par l'eau, par l'alcool et par l'éther; comme elle contient des sels, on emploie l'acide chlorhydrique étendu d'eau, afin de les dissoudre; on lave à plusieurs eaux jusqu'à ce que ces eaux n'aient plus de réaction acide; on dissout ensuite à + 50° dans une faible lessive de potasse caustique; la dissolution filtrée est saturée par l'acide acétique, qui précipite la protéine. Cette matière n'a plus qu'à subir des lavages à l'eau distillée pour qu'elle ne contienne plus d'acétate de potasse.

Nous ne nous étendrons donc pas davantage sur ce sujet. M. Mulder admet aussi un certain nombre de composés dérivés de cette protéine, composés aussi peu certains, qui sont l'*oxyprotéine*, la *trioxyprotéine*, l'*érythroprotide*, matière rouge, la *protide*, substance amère et soluble, l'acide *sulfoprotéique*, etc., et n'ont pas été obtenus purs.

Digitized by Google

ACIDE XANTHOPROTÉIQUE.

L'acide xanthoprotéique est amorphe, jaune orangé, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans les acides concentrés ; l'eau le précipite de ces dissolutions ; il est soluble dans les alcalis : les dissolutions sont rouge foncé ; l'acide est précipité quand on neutralise l'alcali. Lorsqu'on le traite par une dissolution bouillante d'alcali, l'acide xanthoprotéique se décompose, et il se dégage de l'ammoniaque.

Les sels formés par l'acide xanthoprotéique sont colorés en rouge, ceux des alcalis sont solubles, les autres sont insolubles : l'acide et les sels qu'il forme ne détonent pas par la chaleur.

Pour obtenir l'acide xanthoprotéique on traite les matières albuminoïdes ou la corne par l'acide nitrique ; on ajoute de l'eau, qui précipite l'acide produit ; on le lave à l'eau, puis on le traite par l'alcool bouillant. Il est composé de :

Carbone.	50,0
Hydrogène	6,3
Azote.	14,7
Soufre.	1,3
Oxygène.	»

TYROSINE, $C^{18}H^{11}NO^{6}$.

La tyrosine cristallise en aiguilles soyeuses ; elle est très-peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, très-soluble dans les acides minéraux et dans les alcalis ; sa dissolution ammoniacale abandonnée à l'évaporation spontanée la laisse déposer sans altération, sous la forme de cristaux un peu plus volumineux ; ses dissolutions dans les acides étendus d'eau la laissent déposer aussi sans qu'il y ait altération par leur concentration. L'acide chlorhydrique concentré la dissout sans l'altérer ; l'acide sulfurique concentré la transforme en un acide conjugué, qui, d'après M. Piria, forme des sels neutres ayant une réaction caractéristique dans le perchlorure de fer, avec lequel ils produisent une coloration violette très-foncée, pareille à celle que donne l'hydrure de salicyle.

L'acide nitrique dissout à froid la tyrosine ; il se colore en jaune,

Digitized by Google

puis il se dégage des vapeurs nitreuses, et l'on voit se déposer une poudre cristalline jaune, qui est du nitrate de *nitrotyrosine :* la liqueur retient de l'acide oxalique. Quand, au lieu d'opérer à froid, l'on fait bouillir l'acide, il ne se forme que de l'acide oxalique.

La tyrosine peut s'obtenir en traitant l'albumine, la fibrine ou la caséine par l'hydrate de potasse ou par les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus d'eau et bouillants ; il se forme en même temps de la leucine. On en obtient davantage en se servant de la râpure de corne, qui en produit 5 pour 100 de son poids ; les cheveux, les plumes, les épines de porc-épic et de hérisson, les élytres de coléoptère en donnent également ; enfin, il s'en produit toujours lorsqu'on prépare l'acide carminique avec la cochenille : la tyrosine reste dans les eaux mères. Lorsqu'on a opéré avec la potasse, on isole la tyrosine en neutralisant l'alcali par l'acide acétique ; si on l'a obtenue par les acides, on neutralise ces derniers par l'ammoniaque, dont il ne faut pas mettre un excès. On la purifie par des lavages.

La composition de la tyrosine, déduite des diverses analyses qui en ont été faites, donne :

Carbone.	59,67
Hydrogène	6,08
Azote.	7,73
Oxygène.	26,52
	100,00

Ces nombres ont servi à construire la formule ; mais la quantité d'hydrogène qui s'y trouve indiquée est un peu plus faible que celle constatée par les analyses.

La tyrosine nitrée a pour formule $C^{18} H^{10} (NO^4)$; $N O^6$ son nitrate cristallise en paillettes brunes, qui sont peu solubles dans l'eau et assez solubles dans l'alcool et l'éther. La tyrosine nitrée forme une combinaison avec l'argent : on la nomme *nitrotyrosine argentique ;* on obtient la nitrotyrosine isolée en dissolvant le nitrate de nitrotyrosine dans l'ammoniaque et en y ajoutant du nitrate de plomb ; on sépare ensuite le plomb au moyen de l'acide sulfhydrique.

LEUCINE, $C^{12} H^{13} N O^4$.

La leucine cristallise en paillettes blanches ; elle est volatile ; elle se sublime sans décomposition à + 170°, sous forme de flocons ;

Digitized by Google

elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'éther; les paillettes qui se déposent de sa dissolution alcoolique sont nacrées, douces au toucher, plus légères que l'eau. L'acide acétique et l'acétate de potasse augmentent sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool. La leucine se dissout dans les acides étendus en produisant de véritables sels.

La potasse et la soude caustiques dissolvent facilement la leucine. La leucine distillée avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse donne du valéronitrile; si l'acide est très-concentré, on obtient beaucoup d'acide valérique, et la cornue retient du sulfate d'ammoniaque. Le chlore décompose la leucine : il se forme une matière brune et un liquide rouge volatil.

La leucine, qui est un isomère du sucre de gélatine, a été obtenue en premier lieu par Braconnot, qui l'a nommée *aposépédine;* on lui a donné aussi le nom d'*oxyde caséeux*. Braconnot la préparait au moyen de la fibrine de la chair, bien divisée et lavée à grande eau, pour enlever les matières solubles, puis séchée et traitée par son poids d'acide sulfurique concentré, qui ne produit ni coloration ni dégagement d'acide sulfureux, quoique en la ramollissant et la dissolvant on chauffe alors pour achever la dissolution : la liqueur refroidie laisse séparer de la matière grasse, qu'on enlève; puis on étend de beaucoup d'eau et l'on fait bouillir pendant neuf heures, en remplaçant l'eau qui s'évapore : on sature alors l'acide avec de la craie, puis on filtre et l'on évapore à siccité à une douce chaleur. Le résidu est traité, à plusieurs reprises, par l'alcool bouillant, pour dissoudre la leucine, qui cristallise par le refroidissement et dans cet état contient encore une substance albuminoïde, précipitable par le tannin, que l'on enlève en ajoutant ce réactif à la dissolution aqueuse de leucine impure; on filtre, et l'on concentre la dissolution.

On obtient aussi la leucine en même temps que la tyrosine en traitant 1 partie de corne de bœuf râpée par 4 parties d'acide sulfurique et 12 d'eau : on fait bouillir pendant trente-six heures, en remplaçant l'eau évaporée. Saturant alors l'acide par du lait de chaux, dont on met un excès, on fait bouillir le mélange pendant vingt-quatre heures, puis on passe dans un linge, et l'on ajoute un léger excès d'acide sulfurique : un courant d'acide carbonique que l'on fait passer à travers la liqueur bouillante est préférable; on filtre de nouveau, et l'on concentre pour faire cristalliser par le refroidissement. La tyrosine se dépose la première, avec quelques cristaux de leucine; on décante, et les nouveaux cristaux qui se forment sont sensiblement

Digitized by Google

purs : on les décolore en les lavant à froid avec de l'alcool. Si l'on veut purifier la leucine, on la dissout dans l'eau à chaud et l'on y ajoute de l'hydrate d'oxyde de plomb, on filtre et l'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique pour précipiter le plomb dissous, on filtre encore, et l'on fait bouillir avec du charbon animal les cristaux obtenus par le refroidissement, afin de les décolorer. Ce procédé est dû à M. Hinterberger.

On peut encore obtenir la leucine avec l'albumine, ou la gélatine, en les traitant par la potasse caustique. M. Bopp recommande de se servir de fibrine ou de caséine desséchée, qu'on ajoute à de l'hydrate de potasse en fusion dans un creuset de fer, qui doit être de grande dimension parce que le mélange se boursouffle : au bout d'une demi-heure le mélange, qui avait noirci d'abord, devient jaune; on y ajoute peu à peu de l'eau quand il est refroidi, on sature ensuite avec de l'acide acétique le liquide décanté.

La leucine est composée de :

Carbone.	54,10
Hydrogène.	9,92
Azote.	10,61
Oxygène.	25,37
	100,00

OSSÉINE.

MM. Verdeil et Robin ont proposé de donner le nom d'*osséine* aux matières susceptibles de se transformer en gélatine qui se trouvent dans la peau ou derme, dans les tendons, les os, le tissu cellulaire, etc.

On extrait l'osséine des os en les plongeant dans de l'acide chlorhydrique étendu de 9 fois son volume d'eau ; quand cet acide cesse d'agir, on le remplace par une quantité nouvelle, mais plus étendue d'eau; on remplace cette quantité par une autre, et ainsi de suite, en se servant d'acide de plus en plus faible jusqu'à ce que les os soient devenus transparents et flexibles ; on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent; alors on traite par l'alcool, puis par l'éther, afin de dissoudre les matières grasses. Les tendons traités de la même façon donnent aussi de l'osséine.

L'osséine humide se putréfie rapidement; mais on peut la ren-

Digitized by Google

dre imputrescible au moyen du tannin et de quelques sels ou oxydes métalliques : c'est sur cette propriété que sont fondées les arts du tanneur, du mégissier, du hongroyeur.

M. Fremy a trouvé dans les os de quelques oiseaux du genre des palmipèdes et dans les arêtes des poissons une substance qui diffère de l'osséine, car elle résiste à l'action de l'eau bouillante et à celle des acides, et qui en est accompagnée d'une certaine quantité que l'on enlève en faisant bouillir longtemps avec de l'eau. Les cartilages, la cornée de l'œil contiennent une substance différente des deux précédentes, et qu'on nomme *chondrine*.

L'osséine ne change pas de poids en se transformant en gélatine, ainsi que l'ont observé M. Chevreul sur l'osséine des tendons et M. Fremy sur celle des os, et sa composition reste la même. L'analyse a donné en moyenne :

Carbone.	49,85
Hydrogène	7,34
Azote.	17,97
Oxygène	24,19
Soufre.	0,65
	100,00

GÉLATINE, $C^{13} H^{10} N^2 O^5$.

La gélatine que l'on trouve dans le commerce est de plusieurs sortes et a différentes origines ; on désigne particulièrement sous le nom de *gélatine* celle qui est incolore et transparente ; sous celui de *colle forte*, celle qui est préparée avec moins de soin et avec d'autres matériaux : celle-ci est en plaques un peu épaisses et brunâtres ; enfin, on appelle la *colle de poisson* ou *ichthyocolle* celle qui provient de la membrane interne de la vessie natatoire des diverses espèces d'esturgeons ; cette dernière gélatine est plus estimée, et par conséquent d'un prix beaucoup plus élevé.

La gélatine sèche pure est incolore, dure, un peu cassante, transparente quand elle est en plaque mince ; cependant elle est élastique, d'un éclat vitreux, insipide, inodore, et inaltérable à l'air ; elle est neutre aux réactifs colorés, plus pesante que l'eau, dans laquelle elle n'est pas sensiblement soluble à froid ; quand on l'immerge dans ce liquide, elle en absorbe une assez grande propor-

Digitized by Google

tion, se gonfle et devient translucide; elle en prend alors 40 pour 100 de son poids; elle est très-soluble dans l'eau bouillante, mais insoluble dans l'alcool et l'éther.

Quand on dissout la gélatine dans de l'eau chaude, sa dissolution se prend en gelée par le refroidissement: l'eau contenant un centième seulement de son poids de gélatine sèche peut se prendre en gelée: l'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse, sous la forme d'une masse blanche.

Lorsqu'on fait bouillir longtemps la dissolution de gélatine, elle s'altère, et par le refroidissement elle ne produit plus de gelée; le nouveau produit qui résulte de cette altération est également précipitable par l'alcool; il est très-soluble dans l'eau, mais ne reprend pas la propriété de former une gelée : c'est un simple changement isomérique, car il a exactement la même composition que la gélatine.

La gélatine humide exposée à l'air se putréfie rapidement; le liquide qui se forme offre d'abord une réaction acide, puis il devient ammoniacal.

La gélatine a une puissance adhésive très-considérable; ainsi, lorsqu'on a fait dessécher sa dissolution à l'air sur une plaque de porcelaine vernie, on enlève le vernis avec elle si l'on veut la détacher.

A la distillation sèche la gélatine donne les mêmes produits que tous les composés albuminoïdes dont nous avons parlé : un liquide aqueux contenant du carbonate, du sulfhydrate et du cyanhydrate d'ammoniaque, une huile brune chargée des mêmes sels, et un grand nombre d'alcalis volatils, comme aniline, picoline, méthylamine, etc.

La dissolution de gélatine n'est pas précipitée par les acides, excepté par le tannin. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid en la décomposant : si l'on se sert d'acide étendu d'eau et si l'on fait bouillir, on obtient de la leucine et du sucre de gélatine. Gerhardt en faisant cette expérience avec de la colle de poisson, en faisant bouillir pendant plusieurs jours et en remplaçant l'eau évaporée, a obtenu un sucre susceptible d'éprouver la fermentation alcoolique avec dégagement d'acide carbonique.

Le chlore précipite la gélatine de sa dissolution dans l'eau; elle forme des flocons élastiques, flexibles, nacrés, gélatineux. Ce précipité est insipide, insoluble dans l'eau et l'alcool, imputrescible; il se dissout dans les alcalis, il est légèrement acide. Quand il est humide

Digitized by Google

il répand à l'air une odeur de chlore. Ce composé sec est blanc et facile à pulvériser ; il est composé de :

Carbone	43,10
Hydrogène. . . .	5,60
Azote.	15,49
Chlore.	7,90
Oxygène	27,91
	100,00

Le brome et l'iode ne donnent pas de produits semblables.

L'acide nitrique transforme à chaud la gélatine en acides oxalique et saccharique ; il se forme en même temps une matière grasse et une substance astringente.

Les dissolutions alcalines caustiques dissolvent la gélatine à froid ; si elles sont concentrées et si l'on maintient en ébullition pendant quelque temps, il se forme de la leucine, du sucre de gélatine et divers autres produits mal connus ; ces produits se forment aussi quand on traite la gélatine par l'hydrate de potasse fondu, pourvu que l'on ne chauffe pas trop.

La gélatine en dissolution dissout un peu de phosphate de chaux, et de la chaux en plus grande quantité que ne fait l'eau pure.

Les dissolutions de gélatine sont précipitées par le sulfate d'alumine, ou l'alun, quand on y ajoute ensuite de la potasse ; le persulfate de fer y forme aussi un précipité ; le bichlorure de mercure donne un trouble ; la plupart des autres sels, même le sous-acétate de plomb, ne la précipitent pas

Les dissolutions de gélatine sont précipitées par les divers tannins : le produit est presque absolument insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais soluble dans la potasse à chaud : quand il est desséché, il est dur, cassant. 100 de gélatine séchée à + 130° donnent avec l'acide gallotannique 134 à 135,6 de gallotannate de gélatine ou 100 de gallotannate sec contenant en moyenne 74,18 de gélatine sèche et 25,82 d'acide gallotannique.

La gélatine distillée avec de l'acide sulfurique et un corps oxydant, comme le bioxyde de manganèse ou le bichromate de potasse, donne les mêmes produits que les corps albuminoïdes.

Pour préparer la gélatine on peut faire bouillir avec de l'eau les os traités préalablement par l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons indiqué en parlant de l'osséine, ou bien des rognures de peau, des pieds de veau, etc. La dissolution clarifiée au moyen du sérum

Digitized by Google

du sang ou du blanc d'œuf et concentrée se prend par le refroidissement en une gelée épaisse ; découpée ensuite en plaques minces et étendue sur des filets, elle se dessèche et reste sous forme de tablettes. Nous aurons à décrire en détail cette fabrication. La composition de la gélatine trouvée par diverses analyses présente d'assez grandes différences.

	COLLE DE POISSON.			CORNE DE CERF.	OS.
	Gay-Lussac et Thenard.	Mulder.	Goudoever.	Mulder.	Fremy.
Carbonne.	47,9	50,1	49,3	49,4	50,0
Hydrogène. ...	7,9	6,6	6,7	6,6	6,5
Azote.....	17,0	18,3	»	18,4	17,5
Soufre.....	»	»	»	»	»
Oxygène.....	»	»	»	»	»

CHONDRINE.

La chondrine a sensiblement la même composition que la gélatine, et n'en diffère que par la manière dont elle se comporte avec les acides et les sels métalliques.

La chondrine desséchée a le même aspect que la gélatine ; elle est alors en masse diaphane, dure, cornée, insipide, inodore ; immergée pendant quelque temps dans l'eau froide, elle se gonfle, puis se met en gelée : elle est entièrement soluble dans l'eau bouillante.

Lorsqu'on fait bouillir longtemps la dissolution aqueuse de chondrine, elle devient soluble dans l'eau froide

La dissolution de chondrine est précipitée par la plupart des sels métalliques, ce qui la distingue de la gélatine.

L'acide sulfurique concentré dissout la chondrine, et produit une liqueur sirupeuse : en y ajoutant de l'eau et faisant bouillir pendant quelque temps on obtient de la leucine et du sucre de gélatine ; l'acide nitrique change à la longue la chondrine en acide xanthoprotéique : l'acide sulfureux la décompose lentement.

Le chlore produit sur la chondrine une réaction semblable à celle qu'il exerce sur la gélatine ; le produit, lavé et séché, durcit et de-

Digitized by Google

vient verdâtre. M. Schrœder en a donné la composition suivante :

Carbone.	45,48
Hydrogène.	6,09
Azote.	13,71
Chlore.	7,21
Oxygène.	27,51
	100,00

Le tannin précipite la chondrine.

On obtient la chondrine en réduisant en morceaux très-minces des cartilages costeaux d'homme ou de veau pour les faire bouillir pendant quarante-huit heures avec de l'eau : on filtre, on concentre pour faire prendre en gelée épaisse ; après le refroidissement on divise cette gelée, que l'on traite par l'éther pour enlever la matière grasse. La chondrine a donné aux analyses :

	MULDER. Cartilages d'homme.	SCHRŒDER. Cartilages de vache.
Carbone.	49,3	49,3
Hydrogène. . .	6,1	6,6
Azote.	14,4	»
Soufre.	0,4	»
Oxygène.	29,8	»
	1,000	

SUCRE DE GÉLATINE, $C^4 H^2 N O^4$.

Le sucre de gélatine, ou glycocolle, a été obtenu par Braconnot ; il cristallise facilement, en cristaux grenus ou en prismes aplatis : les cristaux sont durs, et craquent sous la dent ; leur saveur est plus sucrée que celle du sucre de raisin. Le sucre de gélatine est peu soluble dans l'eau froide : la dissolution rougit la teinture de tournesol ; il décompose les acétates ; chauffé + 170°, il commence à brunir, mais la partie supérieure entre en fusion et cristallise par le refroidissement ; à + 190° il se décompose, en se charbonnant : à la distillation sèche il se dégage un composé ammoniacal et il se sublime une matière blanche.

Le chlore gazeux attaque les cristaux de sucre de gélatine ; il se forme de l'eau, de l'acide chlorhydrique, et un corps brun, solide, dur, en partie soluble dans l'eau : cette dissolution est acide

Digitized by Google

et dépose de gros cristaux par l'évaporation. Le brome et l'iode agissent de la même façon.

Les acides se combinent avec le sucre de gélatine, et forment de véritables sels, dont ce sucre fait la base ; si l'on chauffe, le sucre de gélatine se décompose. Il se combine à chaud avec les alcalis en dissolutions étendues, et forme ainsi de véritables sels, dans lesquels il fonctionne comme un acide. L'acide nitrique, un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, le chlore en dissolution, l'acide nitreux et le permanganate de potasse le transforment en un acide, auquel M. Gorsford donne pour formule : $C^6 H^6 O^{12}$.

Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu et du bioxyde de manganèse ou du bioxyde de plomb, le sucre de gélatine produit une vive effervescence, résultant du dégagement d'une grande quantité d'acide carbonique : par la distillation il passe de l'acide cyanhydrique pur.

On peut encore obtenir ce sucre non-seulement avec la gélatine, mais encore avec l'acide hippurique et la bile. On met la gélatine en digestion à froid avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré, pendant vingt-cinq heures, puis on y ajoute 8 ou 10 fois son poids d'eau, et l'on fait bouillir pendant six heures, en renouvelant l'eau qui s'évapore ; on étend ensuite de beaucoup d'eau, on sature l'acide avec de la craie, on filtre et l'on évapore à consistance de sirop. A la longue ce sirop donne des cristaux grenus de glycocolle ; ces cristaux sont mêlés avec de la leucine : on décante l'eau mère, on les lave avec de l'alcool faible, puis on fait cristalliser de nouveau pour purifier le sucre.

On peut aussi préparer le sucre de gélatine en traitant la colle-forte par la potasse : procédé qui a l'avantage de ne pas produire de leucine.

On obtient également le glycocolle en traitant l'acide hippurique par quatre fois son poids d'acide chlorhydrique : on fait bouillir pendant une demi-heure : on étend d'eau, on laisse refroidir afin que l'acide benzoïque qui se forme se dépose ; la liqueur retient du chlorhydrate de sucre de gélatine : on filtre, on évapore au bain-marie pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique ; on évapore ainsi à siccité, on y ajoute de l'ammoniaque pour saturer l'acide chlorhydrique, et l'on traite par l'alcool absolu, qui laisse le sucre de gélatine en poudre blanche, qu'on jette sur un filtre pour la laver avec de l'alcool absolu.

Digitized by Google

ACIDE GLYCOLLIQUE, $C^4 H^4 O$.

L'acide glycollique n'est pas cristallisable : après concentration il reste sous la forme d'un sirop épais, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il a une saveur très-acide ; il forme des sels, qui sont tous solubles.

On obtient l'acide glycollique en faisant passer de l'acide nitreux dans une dissolution aqueuse de sucre de gélatine : il se forme un équivalent d'eau et il se dégage deux équivalents d'azote ; on ajoute à la liqueur de l'éther, qui dissout l'acide glycollique ; on sépare cette liqueur par décantation, et on la distille au bain-marie. L'acide glycollique est composé de :

Carbone.	31,6
Hydrogène.	5,3
Oxygène	63,1
	100,0

ACIDE HOMOLACTIQUE, $C^4 H^4 O$.

L'acide homolactique est un isomère de l'acide glycollique ; il se produit dans la fabrication du fulminate de mercure, en même temps que de l'aldéhyde, des éthers nitreux, acétique, formique.

L'acide homolactique est incristallisable, on ne peut l'obtenir que sous forme sirupeuse, il est incolore, inodore ; sa saveur est franchement acide ; il est soluble en toutes proportions dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther ; il s'altère par l'humidité de l'air ; à une température un peu supérieure à $+ 200^0$ il se décompose : il se forme des vapeurs blanches, qui se condensent en un corps solide blanc ; la cornue contient un résidu charbonneux.

L'acide homolactique forme des sels, qui sont généralement solubles dans l'eau ; celui d'argent cristallise en lames minces, incolores, anhydres, peu solubles à froid.

On extrait cet acide des eaux mères du fulminate de mercure. M. Cloëz les sature par de la craie : la liqueur filtrée est distillée au bain-marie pour recueillir les éthers que nous avons nommés : il reste dans la cornue un liquide noir, qui contient en dissolution des nitrate, formiate, acétate et homolactate de chaux. Par l'évaporation

Digitized by Google

spontanée, la liqueur produit une masse cristalline : le nitrate de chaux presque seul reste dans l'eau mère, que l'on décante; puis on lave la masse saline avec de l'alcool à 90° c., pour enlever le nitrate qui imprègne les cristaux. Les sels dissous ensuite dans l'eau sont décomposés par l'acide oxalique, en quantité justement convenable pour précipiter la chaux; on filtre pour se débarrasser de l'oxalate de chaux; la liqueur est ensuite distillée, afin de séparer les acides acétique et formique. Ce qui reste dans la cornue est l'acide homolactique; il est un peu coloré en brun : on le décolore au moyen du charbon animal lavé à l'acide. Pour achever de le purifier, on le combine de nouveau avec la chaux, et l'on fait cristalliser plusieurs fois, puis on décompose le sel pur au moyen de l'acide oxalique, on filtre, on évapore d'abord au bain-marie, et l'on achève de concentrer dans le vide.

LIMACINE.

La limacine a été trouvée par Braconnot, en faisant bouillir des limaces avec de l'eau distillée; c'est une matière terreuse, blanche, sans cohésion, un peu soluble dans l'eau froide, surtout quand elle est hydratée; elle se dissout facilement dans l'eau bouillante; sa dissolution est mucilagineuse et se trouble par le refroidissement. La limacine est soluble dans les dissolutions alcalines; elle en est précipitée par les acides, qui la dissolvent de nouveau quand on en met un excès. L'acide chlorhydrique concentré la dissout sans se colorer en violet.

Le tannin précipite la limacine; la plupart des sels métalliques la précipitent aussi.

La limacine humide se putréfie promptement, en se liquéfiant comme les autres substances albuminoïdes ou gélatineuses : à la distillation sèche elle donne les mêmes produits.

La limacine se trouve dans la liqueur résultant de l'ébullition des limaces avec l'eau; elle y est accompagnée de mucus et de matières extractives. On évapore à siccité, et l'on traite le résidu pulvérisé par l'eau froide, en petite quantité, qui enlève l'extractif et laisse le mucus et la limacine; on traite ce nouveau résidu par l'eau chaude, qui dissout la limacine seulement; on filtre dans un entonnoir, chauffé pour empêcher la séparation de la limacine, qui filtre lentement en dissolution claire, d'où elle se dépose par le refroidissement.

Digitized by Google

CHITINE.

La chitine constitue en partie les élytres et les téguments des insectes ainsi que la carapace des crustacés : elle est solide, transparente, et ressemble à de la corne ; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; les acides étendus et les alcalis ne la dissolvent pas, mais les acides concentrés la dissolvent et la changent en un acide incristallisable, sans produire de glucose : l'acide nitrique concentré ne la change pas en un composé détonant comme le fulmi-coton, et si l'on chauffe le mélange il ne se forme que de l'acide oxalique.

A la distillation sèche la chitine ne donne pas d'ammoniaque, mais de l'acide acétique et des huiles empyreumatiques.

La composition de la chitine est encore incertaine ; plusieurs chimistes y ont trouvé une grande quantité d'azote : M. Fremy, qui n'y en a pas trouvé, lui attribue la composition de la cellulose.

	Schmidt moyenne de 11 analyses.	Lehmann.	Fremy.	
Carbone.	46,64	46,73	43,3	43,4
Hydrogène	6,60	6,59	6,6	6,7
Azote.	6,56	6,49	0	0
Oxygène.	»	»	»	»

L'opinion de M. Fremy est très-probable, puisque cette substance ne donne pas d'ammoniaque par la distillation sèche ; on doit donc penser que les substances analysées par les deux chimistes allemands n'étaient pas pures. Mais on voit en même temps que bien que composée comme la cellulose, elle est le résultat d'un autre groupement moléculaire, puisque avec l'acide nitrique elle ne donne pas les mêmes produits.

GLAIRINE OU BARÉGINE.

On a donné ce nom à une substance que l'on trouve dans un grand nombre d'eaux sulfureuses et que l'on a comparée aux substances albuminoïdes.

La glairine desséchée a l'aspect corné ; elle est inodore ; au contact de l'eau elle gonfle et devient mucilagineuse ; elle est un peu soluble à froid dans l'eau, l'alcool, les acides et les alcalis en dissolution étendue ; elle y est plus soluble à chaud ; elle est un peu so-

Digitized by Google

luble dans l'essence de térébenthine, mais insoluble dans l'éther. Quand on la brûle, elle répand l'odeur de corne brûlée et dégage de l'ammoniaque. D'après les analyses de M. Bouis, la glairine ne paraît pas contenir de soufre, mais elle laisse en moyenne 35 p. 100 de cendres; ce chimiste y a trouvé :

Carbone.	48,69	44,06	45,20
Hydrogène. . . .	7,70	6,69	6,95
Azote.	8,10	5,57	5,60
Cendres.	30,22	35,00	40,70
	94,71	91,32	98,45

SANG.

Le sang, qui est régénéré continuellement par le chyle, dont la composition est peu différente, est composé de plusieurs substances, parmi lesquelles nous avons vu que l'on trouvait l'albumine et la fibrine. Par son active circulation le sang communique dans toutes les parties du corps la chaleur résultant de la combustion lente qui se produit pendant le cours de cette circulation, comme l'ont démontré les expériences de M. Edwards, et non pas seulement pendant son court séjour dans le poumon, ainsi qu'on l'avait supposé.

Le sang pendant la circulation parcourt les artères après s'être chargé de l'oxygène qu'il prend dans les poumons. Ce sang, qu'on nomme *artériel*, est rouge; des extrémités presque imperceptibles des artères il pénètre dans celles des veines, et devient le *sang veineux*, qui est rouge noirâtre. Le sang des animaux des ordres inférieurs est blanc, excepté dans les annélides, chez lesquels il est rouge. Le sang a une saveur saline, qui répugne, une odeur fade, qui varie chez les divers animaux et devient beaucoup plus forte quand on y ajoute un acide minéral énergique, comme l'acide sulfurique; cette odeur est même assez caractéristique pour que l'on puisse dire de quel animal le sang provient : mais cette propriété se rencontre aussi dans le lait et dans d'autres liquides animaux.

Quand on reçoit le sang veineux dans un flacon plein d'oxygène et quand on l'agite, il prend la couleur rouge vermeil du sang artériel. La densité du sang humain varie de 1,046 à 1,059; la densité du sang de femme est en général plus faible que celle du sang d'homme, et plus faible chez les enfants : elle augmente avec l'âge.

Digitized by Google

Le sang a toujours une réaction alcaline, due à la présence de la soude, ainsi que Rouelle l'a démontré, en 1770; Leacwenkoek reconnut qu'il y avait des globules flottant dans toutes les parties du sang, et Menghini découvrit que ce liquide contenait du fer, existant principalement dans ces globules. On attribua dès lors la coloration du sang au fer qu'il contenait; mais Wells, à la fin du dix-huitième siècle, démontra que cette coloration était due à une matière colorante particulière, que M. Chevreul a désignée par le nom d'*hématosine*, laquelle contient toujours du fer.

Le sang abandonné à lui-même se coagule au bout de peu de temps; ce phénomène est dû à la présence de la fibrine, qui forme un réseau au travers duquel la partie liquide, ou le sérum, peut passer, tandis que ce réseau retient les globules : cette masse, qui est tremblante comme une gelée, constitue ce que l'on nomme le *caillot*.

Nous avons vu que pour obtenir la fibrine du sang on fouettait ce liquide au sortir de la veine avec un balai, aux brins duquel la fibrine vient s'attacher. Quand on l'en a ainsi séparée, le sang ne peut plus se coaguler spontanément. Plusieurs substances, la potasse et la soude caustique en empêchent la coagulation; les carbonates de ces bases la retardent si l'on n'en introduit qu'une petite quantité, mais s'ils sont en excès sensible, ils l'empêchent, comme les alcalis caustiques. Quelques sels jouissent de la même propriété, le sulfate de soude par exemple, qui, en raison de cette propriété, sert à séparer par filtration les globules du sang. Le sucre ne fait que retarder cette coagulation.

La fibrine que l'on tire du sang dans certaines maladies ne produit pas de caillot; elle se sépare seulement en formant à la surface de ce sang une masse épaisse, connue sous le nom de *couenne*, laquelle ne retient pas les globules, qui, plus denses que le sérum, se déposent : phénomène qui n'a lieu que pendant les maladies inflammatoires.

Nous avons vu que le sang veineux quand on l'agite avec du gaz oxygène prend la couleur vermeille du sang artériel; ce gaz est absorbé, et il déplace l'acide carbonique et l'azote que le sang contenait; si ensuite l'on agite ce sang avec un autre gaz il prend une couleur particulière :

Le sang est coloré en rouge brun par.	l'hydrogène. l'azote. le protoxyde d'azote. l'acide carbonique.

Digitized by Google

Le sang est coloré en brun violacé par.	l'hydrogène carboné. le bioxyde d'azote. l'oxyde de carbone.
Le sang est coloré en violet foncé devenant brun verdâtre par.	l'hydrogène sulfuré. l'hydrogène arséniqué.

Le chlore colore le sang en brun noir, et le coagule; l'acide chlorhydrique le colore en brun marron, et le coagule; l'acide sulfureux le coagule de même, et le colore en brun : ces gaz l'altèrent profondément; l'ammoniaque le rend plus fluide, et le colore en rouge cerise.

Il est évident que tous les réactifs qui coagulent l'albumine agiront de même sur le sang, qui en contient une grande quantité.

GLOBULES DU SANG.

Les globules du sang des divers animaux n'ont ni la même forme ni les mêmes dimensions; ils sont circulaires dans le sang de la plupart des mammifères et dans celui du limaçon de vigne : ce sont des disques dont les bords sont plus épais que le centre; ils sont elliptiques dans le chameau, le lama, l'alpaca, les oiseaux, les reptiles, les poissons.

Les globules du sang sont de deux sortes : les uns présentent une couleur jaunâtre quand ils sont isolés, et paraissent rouges quand ils sont réunis; les autres, qui sont beaucoup moins nombreux, sont incolores. Ces globules sont d'un volume trop faible pour être vus à l'œil nu, mais au microscope on les distingue facilement : ils sont lisses, flexibles, élastiques, ce qui explique comment, dans la circulation, ils peuvent passer à travers les canaux les plus capillaires dont le diamètre est moindre que le leur. Le diamètre des globules n'est pas le même dans tous les animaux.

ANIMAUX A GLOBULES CIRCULAIRES.

	Diamètres en fractions de millimètre.
Homme	$\frac{1}{120}$
Singes divers, chien, lapin, cochon, hérisson, cochon d'Inde, muscardin.	$\frac{1}{150}$
Ane, chat, souris grise et blanche	$\frac{1}{170}$
Mouton, oreillard, cheval, mulet, bœuf	$\frac{1}{200}$

Digitized by Google

Chamois, cerf	$\frac{1}{218}$
Chèvre	$\frac{1}{288}$
Escargot de vigne	$\frac{1}{100}$

ANIMAUX A GLOBULES ELLIPTIQUES.

	Grand diamètre.	Petit diamètre.
Dromadaire, alpaca	$\frac{1}{125}$	$\frac{1}{220}$
Orfraie, pigeon, dinde, canard	$\frac{1}{75}$	$\frac{1}{100}$
Poulet	$\frac{1}{80}$	$\frac{1}{100}$
Paon, oie, corbeau, moineau, chardonneret	$\frac{1}{86}$	$\frac{1}{100}$
Mésange	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{150}$
Tortue terrestre	$\frac{1}{48}$	$\frac{1}{77}$
Vipère	$\frac{1}{60}$	$\frac{1}{100}$
Orvet	$\frac{1}{66}$	$\frac{1}{115}$
Couleuvre	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$
Lézard gris	$\frac{1}{66}$	$\frac{1}{100}$
Salamandre	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{55}$
Grenouille commune	$\frac{1}{45}$	$\frac{1}{75}$
Latte, véron, dormille	$\frac{1}{75}$	$\frac{1}{125}$

Les globules du sang sont composés d'une enveloppe, d'un noyau, d'une matière albumineuse et de la matière colorante.

L'enveloppe peut être facilement séparée des globules ainsi que le noyau qui s'y trouve ; pour cela on ajoute une grande quantité d'eau au sang dont on a enlevé parfaitement la fibrine par le battage ; au bout de quelque temps les globules se gonflent au point de rompre l'enveloppe, qui se dépose avec le noyau, tandis que les autres substances se dissolvent ; parmi ces matières se trouve la globuline, principe albuminoïde dont nous avons parlé.

L'enveloppe et le globule se dissolvent dans les dissolutions al-

Digitized by Google

calines et alcalinoterreuses caustiques; l'enveloppe peut se dissoudre dans l'eau, mais elle se dissout surtout dans les acides phosphorique, acétique, oxalique, citrique. Le noyau peut se dissoudre à chaud dans l'acide acétique.

Le chlore, les acides sulfurique, nitrique, l'alun, raccornissent les globules du sang et ne les dissolvent pas.

Quelques substances sont sans action sur les globules, au moins pendant un certain temps, comme les sulfates et les nitrates de potasse et de soude, le chlorure de sodium, le sucre, la gomme; nous avons dit que le sulfate de soude empêchait les globules de traverser le papier à filtre, le nitrate de potasse l'empêche également : aussi par l'addition de ces sels et une pesée, après la filtration, peut-on déterminer la proportion des globules contenus dans le sang, mais à la condition d'opérer rapidement, parce que sans cette précaution les globules se rassemblent, deviennent d'une couleur foncée et passeraient alors à travers le papier.

L'enveloppe des globules est d'un blanc grisâtre; les dissolutions alcalines étendues et l'acide acétique la dissolvent, en formant une gelée incolore; les acides nitrique et chlorhydrique se comportent avec cette enveloppe de la même manière qu'avec les substances albumineuses.

HÉMATOCRISTALLINE.

Les globules du sang contiennent une substance découverte par Funke, qui lui a donné le nom d'*hématocristalline*; cette matière est insoluble dans l'alcool. On l'extrait facilement du caillot nouvellement coagulé, que l'on comprime et lave à l'eau distillée à plusieurs reprises; puis on fait passer pendant une demi-heure un courant de gaz acide carbonique dans la liqueur : l'hématocristalline se dépose. Le sang de rat, de souris, etc., la donne en tétraèdres réguliers : elle est soluble dans l'éther; cependant c'est une substance albumineuse soluble dans l'eau, l'ammoniaque, l'acide acétique et dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus d'eau. La chaleur décompose l'hématocristalline; à l'incinération elle laisse une petite quantité de cendres, qui, d'après Lehmann, contiennent plus de 90 pour 100 d'oxyde de fer.

Digitized by Google

HÉMATOSINE, $C^{44} H^{21} N^{3} O^{6} Fe$.

Le sang contient une matière colorante que M. Chevreul a nommée hématosine. Cette matière est amorphe, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; mais elle se dissout dans ces liquides quand on y ajoute de l'ammoniaque, de la potasse ou de la soude; elle est insoluble dans les huiles et dans les essences, excepté dans l'essence de térébenthine et les huiles d'olive et de lin à chaud ; elle est de même insoluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus d'eau, mais soluble dans l'alcool faible et contenant du sulfate de soude.

La dissolution d'hématosine dans l'alcool ammoniacal évaporée au bain-marie laisse une masse noirâtre à reflets métalliques.

Les dissolutions d'hématosine sont coagulées par la chaleur et par l'alcool concentré.

L'hématosine est décolorée par le chlore et décomposée par l'acide nitrique à chaud : à la distillation sèche elle donne les mêmes résultats que les substances albuminoïdes; son incinération laisse des cendres qui ne contiennent que du peroxyde de fer quand elle est pure.

Les alcalis et les acides se combinent avec l'hématosine.

On obtient l'hématosine par plusieurs procédés : celui indiqué par Berzelius consiste à étendre le sang de quatre fois son volume d'eau presque saturée de sulfate de soude; on jette la liqueur sur un filtre humecté d'abord d'une dissolution de sulfate de soude : les globules restent sur le filtre; on les lave, puis on les fait bouillir avec de l'alcool; on ajoute un peu d'acide sulfurique, qu'on renouvelle tant que la liqueur se colore; on réunit les liqueurs, on les traite à chaud par le carbonate d'ammoniaque, on laisse déposer, on filtre pour séparer le dépôt, puis on concentre la liqueur : l'ammoniaque se dégage et l'hématosine se sépare ; on la reçoit sur un filtre, et on la lave avec de l'éther pour dissoudre la matière grasse. Son analyse par M. Muhler donne :

				Calculée.
Carbone. . .	65,58	65,29	64,84	65,35
Hydrogène. .	5,30	5,27	5,28	5,44
Azote.	10,54	10,39	10,57	10,40
Oxygène. . .	11,85	12,24	12,80	11,88
Fer.	6,73	6,81	6,51	6,93
	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

Le sang des divers animaux ne contient pas la même quantité de fer :

	Fer.	
Sang humain.	6,93	Lecanu.
Sang de bœuf.	8,90	
Sang artériel de bœuf. . .	7,97	Mulder.
Sang veineux de bœuf. . .	6,66	
Sang de mouton.	6,45	
Sang de poule.	5,78	Lecanu.

HÉMATOÏDINE, $C^{14} H^{8} N O^{2}, HO$ ou $C^{14} H^{9} N O^{3}$.

Éverard Home a décrit, en 1830, des cristaux trouvés dans le sang épanché dans l'épaisseur des tissus d'un animal vivant; Wirchow a nommé cette substance *hématoïdine*.

L'hématoïdine est en aiguilles microscopiques ou en prismes rhomboïdaux obliques, durs, cassants, d'un rouge orangé vif magnifique, plus denses que l'eau ; ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique et les essences ; l'hématoïdine chauffée au contact de l'air répand la même odeur que toutes les matières animales, et brûle avec une flamme claire : à la distillation sèche elle donne des produits visqueux, d'une odeur fétide ; il reste un charbon volumineux. Elle se dissout rapidement dans l'ammoniaque, qui prend une teinte amarante ; la potasse et la soude gonflent les cristaux d'hématoïdine, puis les dissolvent, mais moins facilement que l'ammoniaque : la dissolution est rouge.

L'acide nitrique ordinaire dissout ces cristaux en rouge ; s'il est très-concentré il y a un dégagement de gaz ; l'acide chlorhydrique n'en dissout qu'une petite quantité, et se colore en jaune ou en jaune brunâtre. L'acide sulfurique ne dissout pas l'hématoïdine ; mais cependant il se colore en vert, et les cristaux prennent une teinte d'un rouge plus foncé.

M. Robin, qui a examiné cette matière avec beaucoup de soin, l'a trouvée dans un kyste idatique du foie, lequel en contenait 3 grammes, ce qui correspond à un épanchement de 1,800 grammes de sang.

L'hématoïdine analysée par MM. Riche et Robin leur a donné les résultats suivants :

Digitized by Google

			Calculée.
Carbone.	65,05	65,85	64,12
Hydrogène. . .	6,37	6,47	6,87
Azote.	10,51	»	10,69
Oxygène	»	»	18,32
			100,00

Les résultats de ces analyses diffèrent un peu trop des nombres calculés : aussi la formule est-elle douteuse ; cette matière ne laisse qu'une trace de cendres. Il est très-remarquable de voir ce produit provenant du sang, et si fortement coloré, ne pas contenir de traces de fer, tandis que ce métal est en quantité si notable dans l'hématosine.

On a encore trouvé dans le sang deux autres matières colorantes : l'une d'elles, soluble dans l'eau et l'éther, a été nommée *hémaphœine* par M. F. Simon ; l'autre, qui est bleue, est insoluble dans l'éther, l'eau et l'alcool froid, mais soluble dans l'alcool bouillant. M. Sanson l'a nommée *hémacyanine*.

Lorsque le sang n'est pas fouetté au sortir de la veine, il ne tarde pas à se prendre, comme nous l'avons déjà dit, en une masse d'apparence gélatineuse, dont la partie solide est le caillot, la partie liquide le sérum ; il est probable que leur proportion n'est pas la même dans le sang veineux que le sang artériel. La coagulation est opérée au bout de cinq à dix minutes.

Le sang veineux de l'homme donne la proportion suivante :

Sérum.	87
Caillot.	13
	100

Le caillot est composé de la fibrine et des globules dans la proportion suivante :

Fibrine.	2,3
Globules.	97,7
	100,0

Les globules sont composés de :

Hématosine.	1,57
Matières albumineuses. . .	98,43
	100,00

La proportion de caillot que nous avons indiquée est presque le

Digitized by Google

maximum dans le sang d'homme, la moyenne étant de 11 pour 100, et le maximum réel de 15. Le minimum chez les femmes est de 6,8, et le maximum de 12,8.

Lorsque la coagulation se fait normalement, le caillot retient dans les mailles du tissu tous les globules; mais dans quelques cas la fibrine monte à la surface et les globules se déposent. Cet effet ne dépend pas exclusivement de l'état de maladie inflammatoire, comme nous l'avons déjà dit, il dépend aussi de la forme des vases : ainsi, dans un vase étroit et peu profond cette séparation s'opère assez facilement. La coagulation s'opère rapidement par la chaleur, le froid au contraire la retarde.

SÉRUM.

La composition du sérum est très-complexe. Berzelius a trouvé dans le sérum du sang d'homme :

Eau	90,59
Albumine	8,00
Extrait de viande et lactate de soude	0,40
Chlorure de sodium	0,60
Albumine, carbonates et phosphates alcalins	0,41
	100,00

M. Lecanu en a donné des analyses beaucoup plus complètes, ont voici les résultats :

Eau		90,60	90,10
Albumine		7,80	8,12
Matières extractives		0,38	0,46
Matières grasses		0,22	0,34
Chlorures de potassium et de sodium		0,60	0,55
Carbonate... Sulfate..... Phosphate...	de soude	0,21	0,20
Carbonate... Phosphate...	de chaux	0,09	0,09
Perte		0,10	0,14
		100,00	100,00

En outre le sang contient toujours de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique.

Lorsqu'on examine le sang de saignées successives pratiquées sur un animal, la quantité d'eau augmente progressivement en même

Digitized by Google

temps que la fibrine, mais les globules et les matières solides du sérum diminuent, comme on le voit dans le tableau suivant, pris dans un travail de MM. Andral, Gavarret et Delafont ; ces saignées étaient pratiquées à vingt-quatre heures de distance sur un cheval de quatorze ans destiné à être abattu.

	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e
Fibrine.....	3,1	3,5	3,0	3,2	4,3	5,2	7,6
Globules	104,0	97,0	85,5	64,1	51,3	44,5	38,3
Matières solides du sérum.....	90,8	84,4	73,7	60,9	59,6	59,1	60,1
Eau	802,1	815,1	837,8	871,8	884,8	891,2	894,0
	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0

M. Rech a trouvé près de 2 millièmes de sucre et plus de 2 millièmes d'urée. M. Simon a trouvé $2\frac{1}{2}$ millièmes de sucre dans un de ces sérums, et n'en a pas trouvé dans deux autres.

Lorsqu'on évapore le sérum jusqu'à siccité et que l'on reprend ce résidu par l'alcool bouillant, la liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement une matière blanche un peu nacrée, qui a été découverte par M. F. Boudet, qui lui a donné le nom de *séroline*. Cette substance fond à + 36°, et se change en une huile incolore plus légère que l'eau, dans laquelle elle est insoluble ; la séroline est soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool à froid, mais un peu soluble dans l'alcool bouillant : c'est une matière grasse accompagnant les substances de même espèce, telles que la cholestérine et les acides oléique et margarique, qui y sont en combinaison avec la soude. Comme on le voit, l'analyse du sang par les substances que nous avons énumérées est très-compliquée, et probablement les divers résultats qu'on a obtenus n'ont pas pu indiquer exactement toute les substances qui s'y trouvent ni leurs proportions exactes, car la purification parfaite de beaucoup de ces principes est d'une assez grande difficulté.

Pour faire l'analyse du sang on peut commencer par séparer la fibrine au moyen du battage avec un balai ; cette fibrine doit être lavée sur une toile serrée jusqu'à ce qu'elle soit tout à fait incolore : dans cet état elle retient encore des matières grasses, qu'il faut enlever avec de l'alcool puis avec de l'éther, pour les dissoudre ; elle retient aussi des matières salines, qui ne peuvent être dissoutes que par des lavages avec des acides étendus, puis en dernier lieu avec

Digitized by Google

de l'eau distillée; alors on la dessèche à l'étuve, puis au bain-marie jusqu'à ce que son poids ne varie plus.

Nous avons vu comment on peut recueillir les globules au moyen de la filtration du sang défibriné après y avoir ajouté quatre fois son volume d'une dissolution saturée de sulfate de soude, et comment on peut ensuite séparer dans ces globules la membrane albumineuse, l'hématocristalline et l'hématosine.

Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans le sang, il suffit d'en évaporer un poids connu et de dessécher le résidu jusqu'à ce que son poids soit constant.

Les matières grasses peuvent être isolées en traitant par l'alcool et l'éther le résidu de la dessiccation du sang. Les matières salines s'obtiennent en incinérant le sang desséché et privé des matières grasses, ce qui laisse des cendres, dont l'analyse rentre dans celles des autres matières minérales.

Quant à l'albumine, on peut l'obtenir en coagulant le sérum, lavant le coagulum à l'eau, puis à l'alcool et l'éther, enfin en le desséchant comme la fibrine.

Les cendres du sang contiennent des sels solubles et d'autres qui sont insolubles; les quantités de ces divers sels ne sont pas les mêmes dans le sang des différents animaux, comme on peut le voir par le tableau suivant :

SELS SOLUBLES.	HOMME.	BOEUF.	VEAU.	MOUTON.
Phosphate de soude.	22,100	16,769	30,180	13,296
Chlorures de { potassium. .	4,116	»	52,650	66,570
Chlorures de { sodium . . .	54,469	59,340		
Chlorures de { calcium. . .	»	6,120	»	»
Sulfate de soude.	2,461	3,855	2,936	5,385
	83,146	86,084	85,766	85,251
SELS INSOLUBLES.				
Phosphate de chaux.	3,636	4,190	3,490	13,920
Phosphate de magnésie. . . .	0,769			
Phosphate de fer.	10,710	8,277	9,277	
Oxyde de fer				
Sulfate de chaux	»	1,449	»	0,829
	15,115	13,916	12,767	14,749

D'après M. Bouchardat, on trouve le sucre dans le sang que l'on tire

Digitized by Google

peu de temps après le repas; ce produit diminue peu à peu, et finit par disparaître.

Dans quelques maladies la composition du sang varie singulièrement; ainsi, le sang des cholériques contient toujours de l'urée, d'après les analyses de MM. O. Schanghnessy, Reny, Marchand et et F. Simon.

Dans les affections du cœur le poids des globules diminue sensiblement comme dans la chlorose. Dans l'albuminurie, maladie toujours très-grave, les globules et l'albumine diminuent, le sang contient de l'urée, et la proportion d'hématosine comparativement aux globules est presque double.

Le sang présente quelquefois une apparence laiteuse; ce phénomène se rencontre souvent dans le sang provenant des saignées de précaution, que l'on pratique encore quelquefois sur les femmes enceintes, et même dans les saignées faites chez la plupart des sujets pendant la digestion. Cet aspect est dû aux matières grasses qui sont en suspension. C'est principalement dans le sérum que l'on voit cet effet. M. Lecanu a donné l'analyse suivante d'un sang de ce genre.

Eau		794
Albumine		64
Savon acide		
Cholestérine		
Oléine		117
Margarine		
Styracine		
Sels et matières extractives		25
Hématosine		traces
		1,000

DIGESTION.

Le sang, dont nous venons de tracer la description, et qui entretient la chaleur animale par la combustion lente qu'il éprouve pendant la circulation après avoir dissous de l'oxygène en passant dans le poumon, est incessamment renouvelé par le chyle, résultat presque final de la digestion, ainsi que nous l'avons expliqué plus haut, d'une manière succincte, mais suffisante pour faire saisir la série des réactions qui s'opèrent sur les aliments par les divers agents qu'ils rencontrent successivement dans les différentes parties du canal digestif, dont le but est de rendre assimilables toutes les parties qui

Digitized by Google

doivent être utilisées pour la nutrition générale des animaux. Ces agents les répartissent dans les diverses parties au moyen de vaisseaux capillaires, qui pénètrent dans les parois du tube digestif et agissent par une sorte de succion, tandis que d'autres y introduisent des liquides sécrétés par des glandes distinctes, spécialement destinées à la transformation successive des aliments.

Ainsi, pendant la mastication les *glandes salivaires* sécrètent la *salive*, liquide alcalin, qui, au moyen d'une substance qu'on a nommée *ptyaline*, exerce sur l'amidon une action chimique du même genre que celle de la diastase; la salive agit en outre mécaniquement sur les aliments pour en former une pâte plus ou moins délayée, que l'on nomme *bol alimentaire*, lequel en passant par l'œsophage pénètre dans l'estomac, dont la membrane muqueuse secrète un liquide acide particulier, qui à son tour, exerçant sur le bol une autre action chimique, assez énergique, dissout les corps azotés, hydrate les corps neutres et n'agit pas sur les matières grasses; c'est cette action chimique qui est le commencement de la *digestion* proprement dite, et qui s'opère plus ou moins rapidement.

Les contractions de l'estomac ouvrent à diverses reprises successives et rapprochées; le pylore, par lequel les matières pénètrent dans le *duodénum*, organe qui est pour ainsi dire le péristyle des intestins et d'où s'écoule sur les matières en digestion un autre liquide, sécrété par le *pancréas*, sorte de glande qui a beaucoup d'analogie par sa structure avec les glandes salivaires; ce liquide, légèrement alcalin, qu'on nomme *suc pancréatique*, qui émulsionne les matières grasses, change les matières amylacées en sucre, et les rend ainsi toutes absorbables. Dans cet organe l'action chimique est aidée par la *bile*, qui y pénètre par le canal cholédoque, conduit partant de la vésicule du fiel : la bile contribue certainement à la dissolution des matières grasses; elle agit sur les matières azotées dissoutes dans le sac gastrique, et une portion en est absorbée : on ne connaît pas d'une manière certaine son action totale sur la digestion, mais l'expérience a démontré que la présence de la bile était d'une nécessité absolue.

Les matières ainsi modifiées forment le chyme, qui passe dans l'*intestin grêle*, organe sécrétant un liquide que l'on nomme *suc intestinal*, lequel achève les transformations chimiques. Les parois de cet organe sont traversées par les radicules des vaisseaux chylifères, qui pompent le chyle et le font passer dans le sang. Les vaisseaux chylifères sont d'une ténuité extrême; ils s'anastomosent

Digitized by Google

avec les *vaisseaux lymphatiques*, dont le liquide est sécrété par des ganglions; c'est probablement la lymphe qui donne au chyle la fibrine qu'il contient, car on n'y trouve cette substance que quand on le recueille au-delà des ganglions.

Le chyme en perdant le chyle devient de plus en plus épais ; après avoir ainsi perdu la plus grande partie des substances nutritives, il passe dans le *gros intestin*, et enfin dans le rectum.

L'urine quoiqu'elle soit réellement un produit de la digestion n'en provient cependant pas directement; elle est sécrétée par les reins, qui retirent du sang un certain nombre de corps, dont la nature varie selon le régime alimentaire des animaux.

Maintenant que l'on a vu les opérations successives par lesquelles les aliments sont élaborés pour déterminer la nutrition, il nous faut examiner sous le rapport chimique les agents de ces mêmes opérations et les produits qui en résultent.

SALIVE.

La salive est un liquide visqueux, filant, sécrété continuellement par les glandes salivaires, mais en plus grande abondance pendant la mastication. La salive contient toujours une certaine quantité de mucus, qui la rend trouble : elle s'éclaircit par le repos en laissant déposer le mucus, que l'on peut facilement séparer au moyen d'une filtration.

Quand la salive est sécrétée avec abondance elle offre une réaction alcaline, mais quand elle est peu abondante et a séjourné un peu de temps dans la bouche elle devient acide. On a supposé que la salive sécrétée était composée de deux substances, l'une alcaline et l'autre acide; mais il est plus probable que l'acidité est le résultat de l'action de l'air sur le mucus que contient la salive, qui filtrée au contact de l'air se trouble, puis se putréfie, en manifestant une odeur qui d'abord ammoniacale devient ensuite fétide.

La salive filtrée ne se mêle pas complétement avec l'eau : l'alcool et les acides y produisent un précipité, les alcalis ne la troublent pas sensiblement; l'acétate et le nitrate de plomb, le nitrate et le chlorure de mercure, le nitrate d'argent y produisent d'abondants précipités : la noix de galle ne fait que la troubler.

La salive, qui a été analysée par un grand nombre de chimistes, contient deux substances qui ne se rencontrent dans aucun des autres liquides de la digestion, la *ptyaline*, découverte par Berze-

Digitized by Google

lius, et le sulfocyanure de potassium. La salive, dont la densité diffère peu de celle de l'eau distillée, puisqu'elle est moyennement de 1,007, contient en effet seulement de 8 à 12 millièmes de son poids de matières solides; cependant si l'on s'en rapportait à une analyse de Bastock, cette quantité pourrait s'élever à 20 pour 100.

Berzelius a donné l'analyse suivante de la salive :

Eau	992,9
Ptyaline	2,9
Mucus	1,4
Extrait de viande et lactates alcalins	0,9
Chlorure de sodium	1,7
Soude	0,2
	100,00

Le docteur Wright en a donné une analyse un peu plus détaillée; il y a trouvé :

Eau	988,1
Ptyaline	1,8
Mucus avec ptyaline	2,6
Acides gras	0,5
Chlorure de sodium et de potassium	1,4
Sulfocyanure de potassium	0,9
Lactates de potasse et de soude	0,7
Soude	0,5
Albumine avec soude	0,8
	997,3

Lerzoy, qui a fait aussi l'analyse de la salive, y a trouvé du phosphate de soude. Voici l'analyse qu'il donne de ses cendres :

Parties solubles	Phosphate de soude tribasique	22,122
	Chlorure de sodium et de potassium	67,930
	Sulfate de soude	2,315
Parties insolubles	Phosphate de chaux — de magnésie — de fer	5,509
		97,876

PTYALINE.

La ptyaline a été reconnue par Berzelius; c'est elle qui donne à la salive sa viscosité : elle est amorphe, blanche, soluble dans

Digitized by Google

l'eau, dans laquelle elle commence par se gonfler, et qu'elle rend filante; quand la dissolution est concentrée l'alcool la trouble, mais la chaleur ne l'altère pas, et la ptyaline n'en est précipitée ni par les acides ni par les bases; elle transforme assez rapidement l'amidon en dextrine, puis en glucose, ce qui fait que M. Miahle la nomme *diastase salivaire*.

Voici le procédé au moyen duquel Berzelius a pu l'extraire : on évapore la salive à siccité, on traite le résidu par l'alcool, qui dissout les matières grasses et quelques sels; le nouveau résidu est alors traité par l'acide acétique, et l'on évapore à siccité pour traiter par l'alcool, qui laisse la ptyaline mêlée avec le mucus; on le lave avec de l'alcool, et ce dernier résidu est alors traité par l'eau, qui ne dissout que la ptyaline.

M. Miahle obtient la ptyaline en traitant la salive fraîche et filtrée par six fois son poids d'alcool absolu, qui dépose cette substance sous la forme d'un précipité, qu'on recueille sur un filtre.

La salive produit quelquefois dans les glandes salivaires et dans leurs conduits des concrétions que l'on désigne par le nom de calculs salivaires; ils sont rares chez les hommes, mais assez fréquentes chez les herbivores, et principalement chez les chevaux et les ânes. Lassaigne a trouvé dans un calcul salivaire humain :

Phosphate de chaux. .	3
Carbonate de chaux. .	84
Matière animale. . . .	9
Eau.	3
Perte.	1
	100

M. Lecanu en a analysé un dans lequel la quantité de phosphate de chaux était beaucoup plus considérable, il y a trouvé :

Phosphate de chaux.	75
Carbonate de chaux.	20
Matière animal et perte. . .	5
	100

Le dépôt qui se forme entre les dents et à leur surface, dépôt que l'on nomme ordinairement *tartre*, présente une composition analogue à celle des calculs salivaires. Berzelius l'a trouvé composé de :

Digitized by Google

Phosphate de chaux et magnésie.	79,0
Ptyaline.	1,0
Mucus.	12,5
Matière animale dissoute par l'acide chlorhydrique.	7,5
	100,0

Vauquelin et Laugier y ont trouvé les mêmes substances et de plus du carbonate de chaux.

Dans les calculs salivaires des chevaux et des ânes on a toujours trouvé le carbonate de chaux en beaucoup plus grande quantité que le phosphate, et sensiblement dans la même proportion que dans l'analyse d'un calcul humain par Lassaigne.

Les salives des animaux ont sensiblement la même composition que celle de l'homme ; celle du chien paraît contenir plus de matières solides.

SUC GASTRIQUE.

Nous avons indiqué les fonctions de ce liquide, qui n'est sécrété que pendant la digestion : dans son état normal c'est un liquide acide, incolore, dont l'odeur, très-faible, est particulière et la saveur en même temps salée et acide. Lorsque le suc gastrique a été séparé du mucus par la filtration, il est pour ainsi dire inaltérable à l'air, et peut être conservé presque indéfiniment sans perdre aucune de ses propriétés. Le suc gastrique se trouble légèrement par l'ébullition ; l'alcool et le tannin y forment aussi un léger précipité.

Le suc gastrique contient de l'acide libre ; on avait avancé que c'était de l'acide acétique, de l'acide chlorhydrique, les expériences de MM. Bernard et Barreswil ont démontré que c'était de l'acide lactique, et que quand à la fin de la distillation il apparaît de l'acide chlorhydrique, cet acide provient de la décomposition des chlorures.

On a vu que le suc gastrique exerce sur l'amidon une action semblable à celle de la diastate ; cette propriété est due à une matière animale accompagnée de mucus, à laquelle on a donné les noms de *chymosine*, de *pepsine*, et M. Payen celui de *gastéraste*. Ce principe agit comme les ferments, et comme eux il perd ses propriétés quand on le chauffe à l'ébullition. On retire la pepsine du suc gastrique en le traitant par l'alcool absolu, après l'avoir éva-

Digitized by Google

poré, comme l'indique M. Payen, sous le vide de la machine pneumatique : cette substance ne s'y trouve qu'en très-petite quantité, comme on peut le voir par l'analyse suivante :

Eau.	99
Phosphate de chaux.	1
Chlorhydrate d'ammoniaque. . .	
Chlorure de sodium.	
Mucus.	
Pepsine.	
Acide lactique.	
	100

SUC PANCRÉATIQUE.

Le suc pancréatique est sécrété par une glande volumineuse, située entre la rate et le duodénum ; il est versé dans l'intestin grêle, principalement pendant la digestion : M. Bernard a trouvé qu'il s'en écoule environ 2 grammes par heure. C'est un liquide visqueux, un peu opalin, qui a la consistance du sang ; il mousse par l'agitation ; sa saveur est un peu salée, il a une réaction alcaline ; cependant, dans une expérience faite sur un chien de forte taille par MM. Tiedemann et Gmelin, qui le recueillaient du canal pancréatique dans un tube de verre, les premières parties qu'ils obtinrent avaient une réaction acide.

Le suc pancréatique se coagule entièrement par la chaleur, en une masse blanche : les acides minéraux concentrés y produisent un précipité ; l'alcool, l'esprit de bois, les sels métalliques le précipitent aussi. Il se comporte avec les réactifs comme les autres liquides albumineux : ainsi les acides acétique, lactique, chlorhydrique étendus et les alcalis n'y produisent pas de précipité ; les alcalis même dissolvent le coagulum produit par la chaleur, par les acides, l'alcool, etc.

D'après M. Bernard, il diffère cependant des liquides albumineux proprement dits par un caractère bien tranché. En effet, si l'on dessèche le coagulum obtenu par l'alcool, ce coagulum peut se dissoudre dans l'eau, à laquelle il donne de la viscosité : ce n'est donc pas de l'albumine réellement, mais un composé particulier qui donne à ce liquide la propriété d'agir comme la diastase.

Mais, de plus, M. Bernard a observé qu'il exerce une action pro-

Digitized by Google

noncée sur les matières grasses et neutres, qu'il les émulsionne et les rend ainsi absorbables par les vaisseaux chylifères. En effet, si l'on ajoute du suc pancréatique à de l'huile, à du beurre ou à de la graisse, et si l'on chauffe à + 38° environ, à l'instant ces substances sont complétement émulsionnées. Ce résultat n'est pas une simple division, c'est un dédoublement de la matière grasse, puisqu'au commencement du mélange il offre une réaction alcaline, et que quand la réaction est terminée elle est acide : ainsi le corps gras neutre a été dédoublé, comme dans toutes les saponifications, en glycérine et en acide gras.

Cet effet ne se produit pas quand le suc gastrique a été altéré au point de ne plus être coagulable par la chaleur ni visqueux; altération que produisent quelquefois les maladies.

Le suc pancréatique contient beaucoup plus de matières solides que le suc gastrique; on n'a pu analyser que celui des animaux. MM. Tiedemann et Gmelin ont donné les analyses du suc pancréatique du chien et du mouton; ils ont trouvé :

	Chien.	Mouton.
Eau.	917,2	963,5
Matière extractive et sels.	36,8	15,5
Matière caséeuse et sels solubles dans l'eau.	15,3	2,8
Albumine et sels insolubles.	35,5	22,4
	1004,8	1004,2

Les matières solides du suc pancréatique du chien laissent 8,28 p. 100 de cendres, celles du mouton n'en donnent que 2,97.

SUC INTESTINAL.

L'intestin sécrète par des follicules un liquide dont on ne connaît pas la composition, parce qu'il est impossible de l'obtenir à l'état de pureté : il est toujours mélangé avec les autres sucs qui servent à la digestion; on sait cependant qu'il en diffère, parce qu'il a toujours une réaction acide; celui que l'on recueille dans la dernière partie de l'intestin est pourtant neutre.

D'après des expériences de Magendie et de M. Bernard, le liquide intestinal agit par lui-même pour transformer l'amidon en glucose, ce qu'ils ont démontré en empêchant le suc pancréatique d'un pigeon de pénétrer dans l'intestin.

Digitized by Google

MM. Tiedemann et Gmelin y ont trouvé un acide libre, de l'albumine, une matière caséeuse, une autre qu'ils ont considérée comme de la ptyaline, de la résine, de la bile et des sels, enfin des matières animales indéterminées.

BILE.

La bile est un liquide sécrété par le foie, d'où il s'écoule dans un réservoir particulier, qui est la vésicule du fiel, que l'on nomme aussi l'*amer*. La bile, sous le rapport de ses fonctions comme sous celui de sa composition, est d'un très-grand intérêt : aussi a-t-elle été examinée par un grand nombre de chimistes.

Ce liquide visqueux et filant, d'une saveur très-amère, puis douceâtre, souvent d'une couleur verte ou d'un vert jaunâtre, a une odeur fade; il est plus pesant que l'eau, dans laquelle il se dissout en moussant par l'agitation comme une dissolution de savon, et en agissant de la même manière : aussi les dégraisseurs s'en servent-ils pour nettoyer la laine. La bile est tantôt neutre, tantôt alcaline, et quelquefois même elle offre une réaction acide; elle se coagule par la chaleur de l'ébullition; exposée à l'air, elle s'altère promptement, devient fétide et enfin se décompose entièrement. Les acides y forment un précipité; l'acide nitrique exerce une action particulière sur la bile, qu'il colore d'abord en bleu violacé, puis en rouge : au moyen de cette réaction, qui est d'une grande sensibilité, on peut reconnaître la présence de la bile dans les différents liquides excrétés, comme l'urine. M. Pettenkofer a fait connaître une réaction du même genre par un mélange de sucre et d'acide sulfurique. Voici comme il conseille d'opérer : On ajoute au liquide contenant de la bile les deux tiers de son volume d'acide sulfurique concentré, qu'on n'y verse que peu à peu, afin d'éviter l'élévation de la température; puis on y ajoute 4 à 5 gouttes d'une dissolution de sucre de canne dans 5 fois son poids d'eau.

Lorsqu'on traite la dissolution aqueuse de bile par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité d'une masse résineuse; les acides acétique et oxalique ne la troublent pas.

Quelques sels métalliques produisent des précipités dans la bile; l'acétate neutre de plomb en donne un qui est blanc et floconneux : la liqueur devient acide si l'on filtre; et si l'on ajoute du sous-acétate de plomb au liquide clair, on obtient un nouveau précipité, soluble en partie dans un excès du sel.

Digitized by Google

Le nitrate d'argent donne un précipité blanc, qui brunit peu à peu.

La bile contient environ de 10 à 13 pour 100 de matières solides. MM. Tiedemann et Gmelin ont isolé dans la bile de bœuf les matières suivantes :

1° Une matière odorante;
2° La cholestérine;
3° Une résine;
4° Une matière analogue à l'asparagine;
5° Le picromel;
6° Une matière colorante;
7° Une matière azotée un peu soluble dans l'eau; insoluble à froid, soluble à chaud dans l'alcool;
8° Une matière supposée de la gliadine;
9° Une matière qui peut être l'osmazome;
10° Une autre substance, ayant l'odeur d'urine quand on la chauffe;
11° Une matière caséuse;
12° Du mucus;
13° Du bicarbonate d'ammoniaque;
14° Des sulfate, phosphate, bicarbonate, acétate, oléate, margarate de soude et de potasse;
15° Du chlorure de sodium;
16° Du phosphate de chaux;
17° De l'eau.

Thenard a donné une analyse de la bile du même animal, dans laquelle il a dosé les différentes substances; il y a trouvé :

Eau.	87,56
Résine biliaire.	3,00
Picromel.	7,54
Soude.	0,50
Phosphate de soude. . . .	0,25
Chlorure de sodium. . . .	0,40
Sulfate de soude.	0,10
Sulfate de chaux.	0,15
Traces d'oxyde de fer. . .	»
	99,50

L'analyse élémentaire de la bile de différents animaux a été faite par M. Bensch et par M. Kemp; le premier y a constamment trouvé du soufre, le second n'en indique pas : peut-être ne l'a-t-il pas recherché. Voici leurs résultats :

Digitized by Google

ANALYSES DE M. BENSCH.

	Veau.	Mouton.	Chèvre.	Ours.	Poule.	Poissons.	
Carbone.....	55,43	57,32	57,28	58,72	57,47	55,98	55,41
Azote.....	2,28	3,94	»	»	3,51	2,55	2,40
Hydrogène...	7,75	7,85	8,21	8,35	8,27	8,05	8,01
Soufre.....	4,88	5,71	5,20	5,84	4,96	5,58	5,52
Oxygène.....	15,81	13,32	»	»	14,78	»	»
Cendres.....	15,15	11,86	13,21	8,42	10,99	14,11	»
	101,30	100,00	83,90	81,33	99,98	86,27	71,34

La plupart des corps que l'on trouve dans la bile sont des combinaisons de la soude avec des acides. La bile contient principalement le composé que Berzelius a nommée *biline;* ce corps en s'hydratant plus ou moins donne naissance à la *dyslysine*, aux *acides cholinique*, *fellanique*, *fellique*, et *cholique*. Les acides *taurocholique* ou *choléique*, *cholique* et *hyocholique* y existent à l'état de combinaison avec la soude; les acides taurocholique et cholalique se dédoublent facilement sous l'influence des acides minéraux et des alcalis, l'acide taurocholique en *taurine* et en acide *cholalique*, et l'acide cholique en acide *choloïdique* et en *dyslysine*. Enfin l'acide cholique en perdant de l'eau se change en acide *cholonique*, qui est un homologue de l'acide hyocholique.

La bile contient encore une substance, qu'on nomme *cholestérine*, qui a été observée par Conraddi, en 1775, dans des calculs biliaires, et qui se trouve toujours non-seulement dans la bile normale, ainsi que l'a montré M. Chevreul, mais encore dans le sang, dans le cerveau, etc.

On est loin d'être d'accord sur l'action réelle de la bile; on sait qu'elle est sans action notable sur les matières grasses neutres, les substances amylacées ou albumineuses; seulement on est certain de son absorption au moins partielle par les intestins, puisque dans les excréments on ne trouve jamais d'acide choléique. Nous avons vu cependant que la bile de bœuf était employée au dégraissage: si elle ne dédouble par les corps gras neutres, il faut alors qu'elle exerce sur eux une action dissolvante.

Digitized by Google

ACIDE TAUROCHOLIQUE ou **CHOLÉIQUE,** $C^{52} H^{45} N O^{14} S^2$.

L'acide taurocholique est remarquable par sa composition; il contient du soufre. En l'évaporant dans le vide sec, on l'obtient sous la forme d'un sirop épais; si l'on prolonge la dessiccation, il se boursoufle, et se transforme en une matière pulvérulente blanche, facilement soluble dans l'eau froide; si au lieu d'évaporer dans le vide on opère au bain-marie à + 100°, la poudre qui en résulte ne se dissout pas entièrement, puisque la liqueur est trouble.

Quand on traite cet acide par des dissolutions alcalines bouillantes, on le dédouble en taurine et en acide cholalique, par l'absorption de 2 équivalents d'eau, comme le montre l'équation suivante :

$$C^{52} H^{45} N O^{14} S^2 + 2 HO = C^4 H^7 N O^6 S^2 + C^{48} H^{40} O^{10}.$$

L'acide taurocholique forme avec les alcalis des sels très-solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther; leur saveur est sucrée et amère; ils cristallisent très-lentement. Quand on ajoute du sucre et de l'acide sulfurique à leur dissolution, on obtient une coloration violette ou pourpre.

Les dissolutions des taurocholates alcalins ne précipitent pas les dissolutions métalliques, si ce n'est le sous-acétate de plomb. Le nitrate d'argent ammoniacal n'est pas précipité, mais peu à peu l'argent est réduit en partie.

Pour obtenir l'acide taurocholique, on ajoute à la bile de bœuf une dissolution de sous-acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité; on filtre, et à la liqueur claire on ajoute une nouvelle quantité du même sel. On recommence ainsi jusqu'à ce que le précipité que l'on obtient soit plastique et tout à fait blanc, et l'on filtre encore. La liqueur filtrée obtenue après cette opération est alors traitée par le même sel, auquel on ajoute de l'ammoniaque, qui donne enfin un précipité de taurocholate de plomb, qu'on recueille sur un filtre pour le sécher à l'étuve et le décomposer par l'acide sulfhydrique; puis on dissout dans l'alcool.

ACIDE CHOLIQUE, $C^{52} H^{43} N O^{12}$.

L'acide cholique pur cristallise en aiguilles fines, blanches, soyeuses; il est très-peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout un peu plus de $\frac{8}{1000}$: cette dissolution est sucrée, puis amère;

Digitized by Google

elle rougit le tournesol; l'acide cholique est très-soluble dans l'alcool et très-peu dans l'éther; il se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique; l'eau le précipite de ces dissolutions. Si l'on fait bouillir cet acide avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, on obtient de l'acide choloïdique, dont la formule est $C^{48} H^{38} O^{8}$, et enfin la dyslysine, composé insoluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'éther bouillant, et dont la formule est $C^{48} H^{36} O^{6}$.

L'acide cholique est monobasique; il forme des sels, qui sont tous solubles dans l'alcool; ceux à bases métalliques, comme les oxydes de fer, de plomb, de cuivre, etc., ne sont pas solubles dans l'eau. Quand on ajoute du sucre et de l'acide sulfurique à la dissolution d'un cholate, en chauffant doucement on obtient une coloration violette ou pourpre, comme avec les taurocholates.

Pour obtenir l'acide cholique, on évapore la bile de bœuf à siccité au bain-marie; on réduit le résidu en poudre, que l'on traite à froid par l'alcool absolu; on filtre, et l'on ajoute à la liqueur un peu d'éther, puis on laisse déposer pendant quelques heures une matière emplastique colorée; on décante, et l'on ajoute une nouvelle quantité d'éther, qui fait déposer à la longue une grande quantité de cristaux plumeux : après avoir décanté la liqueur, on lave ces cristaux avec un peu d'éther, puis on les dissout dans l'eau, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique faible jusqu'à ce que la dissolution devienne laiteuse; au bout de vingt-quatre heures on la trouve remplie de cristaux, qu'on lave sur un filtre avec de l'eau froide. Ces cristaux sont repris par l'eau bouillante, qui dissout l'acide cholique et laisse indissous, sous forme de paillettes, un isomère qui est l'acide *paracholique*, tandis que la liqueur filtrée laisse cristalliser l'acide cholique par le refroidissement.

La moyenne des diverses analyses de l'acide cholique lui donne la composition suivante :

Carbone.	67,10
Hydrogène.	9,25
Azote.	3,01
Oxygène.	20,64
	100,00

ACIDE PARACHOLIQUE.

L'acide paracholique a la même formule que l'acide cholique; il en diffère par son défaut de solubilité dans l'eau bouillante et par

Digitized by Google

sa forme; il cristallise en paillettes hexagones; il forme des sels, qui présentent exactement les mêmes caractères que les cholates.

ACIDE CHOLONIQUE, $C^{52} H^{41} NO^{14}$.

Quand on fait agir les acides minéraux concentrés sur l'acide cholique, on obtient des gouttes d'apparence huileuse, qui se solidifient par le refroidissement et deviennent semblables à une résine. Ce produit est l'acide cholonique; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, dans lequel il cristallise en aiguilles brillantes. Les sels qu'il forme avec les alcalis sont solubles et cristallisables. Son analyse a donné :

Carbone.	69,8
Hydrogène.	9,2
Azote.	3,1
Oxygène.	17,9
	100,0

ACIDE CHOLALIQUE, $C^{48} H^{40} O^{10}$.

L'acide cholalique est le produit de l'action des alcalis bouillants sur l'acide cholique; il est presque insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool et l'éther; les cristaux qui se déposent de la dissolution aqueuse bouillante sont des prismes rhomboïdaux contenant 2 équivalents d'eau. La dissolution alcoolique donne des tétraèdres et quelquefois des octaèdres incolores, cassants, d'un éclat vitreux; ces cristaux contiennent 5 équivalents d'eau de cristallisation, qu'ils perdent dans l'air sec en devenant opaques : cet acide a une saveur amère, puis un peu sucrée.

Chauffé à + 200°, l'acide cholalique se change en acide *choloïdique*, en perdant 2 équivalents d'eau; à la distillation sèche, il donne une huile jaunâtre, acide, très-soluble dans l'éther.

L'acide cholalique forme des sels solubles avec les alcalis; ceux qu'il forme avec la baryte de chaux sont peu solubles dans l'eau; les dissolutions des cholalates alcalins précipitent la plupart des sels métalliques. Les cholalates sont solubles dans l'alcool; ils ont une saveur très-amère, un peu sucrée; chauffés avec une dissolution de

Digitized by Google

sucre de canne et de l'acide sulfurique concentré, ils donnent aussi une coloration violette, qui devient pourpre.

L'acide cholalique est composé en moyenne de :

Carbone.	70,6
Hydrogène. . . .	9,8
Oxygène.	19,6
	100,0

ACIDE CHOLOÏDIQUE, $C^{48}\ H^{36}\ O^{8}$.

Nous avons vu déjà qu'en faisant réagir l'acide chlorhydrique à l'ébullition sur la bile ou sur l'acide cholique, on obtenait successivement deux corps. Le premier qui se forme est l'acide choloïdique; il est solide, blanc, à peine soluble dans l'eau bouillante, dans laquelle il fond; il est très-soluble dans l'alcool; l'eau ajoutée à cette dissolution la rend laiteuse; l'acide s'en dépose à l'état résineux; il est peu soluble dans l'éther.

L'acide nitrique attaque vivement l'acide choloïdique; il se forme des acides oxalique, choloïdanique, cholestérique, oxytrocholique et du chloracol. Cet acide est composé de :

Carbone.	73,86
Hydrogène. . .	9,74
Oxygène.	16,40
	100,00

ACIDE CHOLESTÉRIQUE, $C^{16}\ H^{8}\ O^{8}$, 2 HO.

Cet acide, qui reste dans les eaux mères d'où s'est déposé l'acide choloïdanique, s'y trouve en beaucoup plus grande quantité; il est jaunâtre, amorphe, et ressemble à la gomme du pays; il attire l'humidité de l'air, est très-soluble dans l'eau et l'alcool ainsi que dans les acides; à la distillation sèche il donne des vapeurs amères et un résidu de charbon volumineux.

Les cholestérates alcalins et alcalinoterreux sont solubles, incristallisables; les autres sont insolubles.

Digitized by Google

L'acide anhydre est composé de :

Carbone.	57,14
Hydrogène.	4,76
Oxygène.	38,10
	100,00

Et l'acide hydraté de :

Carbone.	51,61
Hydrogène.	5,38
Oxygène.	43,01
	100,00

ACIDE NITROCHOLIQUE, $C^{32}H^{24}O^{14}$.

C'est un des produits qui distillent pendant la réaction de l'acide nitrique sur la bile, et qui forment ensemble une huile pesante, d'une odeur étourdissante, qui fait éternuer et donne des maux de tête ; cette huile, mélange d'acide nitrocholique et de *chloracol* est insoluble dans l'eau. Pour séparer les deux substances qu'elle contient, après avoir lavé l'huile brute à l'eau pure, on la traite par la potasse en dissolution concentrée, qui dissout une partie de cette huile et produit des cristaux d'un jaune citron de nitrocholate de potasse, dont l'odeur, tout en restant très-forte, se modifie et rappelle celle de la cannelle : ces cristaux éclatent quand on les dessèche, et se réduisent presque en poudre, surtout quand on les chauffe un peu. Quand on sature la potasse on n'isole pas l'acide, il se décompose.

CHLORACOL.

La portion d'huile qui reste insoluble est le chloracol, qu'on lave jusqu'à ce qu'elle n'offre plus de réaction alcaline, et dont l'odeur âcre n'est pas étourdissante. A + 100° le chloracol se décompose, quelquefois en brûlant avec une faible explosion. Sa formule $C^{16}H^{10}(NO^4)^4O^{12}$ est déduite de l'analyse, qui donne pour la composition :

Carbone.	25,9
Hydrogène. . . .	2,7
Azote.	15,0
Oxygène.	56,4
	100,0

Digitized by Google

DYSLYSINE, C^{48} H^{36} O^{6}.

La dyslysine est le produit final de l'action de l'acide chlorhydrique bouillant sur l'acide choloïdique; c'est une poudre blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau et l'alcool, un peu soluble dans l'éther bouillant, insoluble dans les acides acétique et chlorhydrique, ainsi que dans les dissolutions alcalines aqueuses, mais dissolvant dans leurs solutions alcooliques. La dyslysine est composée de :

Carbone.	77,4
Hydrogène.	9,7
Oxygène.	12,9
	100,0

ACIDE HYOCHOLIQUE, C^{54} H^{43} N O^{10}.

L'acide hyocholique se trouve dans la bile de porc, à la place de l'acide cholique, contenu dans celle de bœuf; il a l'aspect résineux, est blanc, un peu soluble dans l'eau, ce qui le distingue de l'acide cholique; il fond dans l'eau quand on la chauffe, et prend un aspect soyeux; il est insoluble dans l'éther. Sa dissolution aqueuse a une réaction acide et précipite les sels de baryte et de chaux; il se dissout facilement dans les alcalis caustiques et carbonatés.

L'acide nitrique concentré attaque l'acide hyocholique : il se dégage des vapeurs nitreuses, il se forme une masse jaunâtre composée d'acides oxalique et cholestérique ainsi que d'acides gras volatiles, qui se forment également quand on traite l'acide hyocholique par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide hyocholique avec de l'acide chlorhydrique, on obtient aussi un produit résineux, qui contient de l'acide *hyocholoïdique*, de l'hyodyslysine et du sucre de gélatine.

L'acide hyocholique est changé par la potasse caustique en acide hyocholalique, dont la formule est C^{50} H^{40} O^{8}, et qui est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther.

Pour obtenir l'acide hyocholique, on ajoute à la bile de porc un excès de sulfate de soude cristallisé, et l'on chauffe doucement au bain de sable; il se forme de l'hyocholate de soude, qui se dépose avec du mucus et une matière colorante; on jette ce dépôt sur un filtre; on le lave avec une solution saturée de sulfate de soude, puis

Digitized by Google

on le traite par l'éther après l'avoir desséché à + 110°. On dissout ensuite l'hyocholate de soude dans l'alcool absolu ; on distille la dissolution filtrée, puis on dissout l'hyocholate dans l'eau, et l'on sature la soude par l'acide sulfurique. Il est composé de :

Carbone.	70,28
Hydrogène.	9,32
Azote.	3,03
Oxygène.	17,37
	100,00

HYODYSLYSINE, C^{40} H^{38} O^{6}.

L'hyodyslysine est insoluble dans l'eau et les alcalis, peu soluble dans l'alcool bouillant, mais davantage dans l'éther.

CHOLESTÉRINE, C^{52} H^{44} O^{2}, 2 HO.

La cholestérine cristallise en prismes hydratés, transparents, qui chauffés au bain-marie perdent deux équivalents d'eau et deviennent opaques et nacrés. La cholestérine est incolore, insipide, plus légère que l'eau; elle fond à + 137° selon M. Chural, à + 145° selon M. Gobley, en un liquide incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline feuilletée, électrique par frottement. Chauffée à une chaleur modérée, dans une cornue, elle distille et donne un sublimé floconneux blanc; si l'on chauffe fortement, elle se décompose en partie et donne des produits huileux qui par une distillation fractionnée donnent une huile très-fluide bouillant à + 140°, puis une autre, qui n'entre en ébullition qu'à + 240°; il reste dans la cornue un résidu laissant une poudre brune veloutée lorsqu'on l'épuise par l'éther : ces trois corps sont des carbures d'hydrogène.

Le chlore gazeux attaque la cholestérine; si l'on refroidit on obtient une matière blanche, pulvérulente, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther, et qui se ramollit par la chaleur des doigts. Ce composé a pour formule C^{52} H^{37} Cl^{7} O^{2}.

Les acides sulfurique et phosphorique changent la cholestérine en carbures d'hydrogène particuliers, que nous verrons plus loin.

Digitized by Google

L'acide nitrique l'attaque aussi, et produit principalement de l'acide cholestérique et en même temps des acides acétique, etc.

La cholestérine se trouve dans la bile; elle constitue les concrétions que l'on nomme calculs biliaires; on la rencontre encore dans le sang, le cerveau, le jaune d'œuf, et dans quelques produits morbides.

C'est principalement des calculs biliaires qu'on peut l'extraire; pour cela on les traite par l'alcool bouillant contenant un peu de potasse, afin de tenir les acides gras en dissolution; par le refroidissement la cholestérine cristallise en petites lames nacrées, incolores.

On peut retirer la cholestérine du cerveau en le traitant par l'éther: on filtre, puis on fait bouillir cette dissolution avec de l'alcool contenant de la potasse caustique; il se forme du cérébrate, de l'oléate, du phosphate de potasse et de la glycérine, qui sont en dissolution en même temps que la glycérine : cette dernière se dépose par le refroidissement. Elle est composée de :

Carbone	83,87
Hydrogène. . . .	11,82
Oxygène.	4,31
	100,00

ACIDE CHOLOÏDANIQUE, $C^{32} H^{24} O^{14}$.

L'acide choloïdanique est la partie cristalline qui surnage dans la cornue où l'on a traité l'acide choloïdique par l'acide nitrique; il forme de longs prismes aciculaires, très-fins, qui quand ils sont desséchés, ressemblent à de l'asbeste; presque insoluble dans l'eau froide, il est peu soluble dans l'eau bouillante : cette dissolution a une réaction acide; il est très-soluble dans l'alcool; au-dessus de + 100° il s'altère, devient noir, et donne des vapeurs âcres et acides : il se dissout sans altération dans les acides chlorhydrique et nitrique; l'eau le précipite de ces dissolutions. L'acide choloïdanique forme des sels; ceux des alcalis et des métaux alcalinoterreux sont seuls solubles. Cet acide est composé de :

Carbone.	58,5
Hydrogène.	7,3
Oxygène.	34,2
	100,0

Digitized by Google

ACIDE CHÉNOCHOLIQUE.

L'acide chénocholique a été trouvé par M. Marsson, à l'état de combinaison avec la soude, dans la bile d'oie; on ne l'a pas isolé. Pour retirer ce sel de la bile, on y ajoute son volume d'alcool à 90° c., qui précipite le mucus; on filtre, on évapore à siccité et l'on dessèche à +110°. La matière après avoir été pulvérisée, est traitée par l'alcool absolu dans un flacon parfaitement bouché; le chénocholate de soude se dissout avec quelques matières grasses, et il se forme un dépôt emplastique brunâtre; on filtre pour évaporer à consistance de sirop, au bain-marie; après le refroidissement, on ajoute de l'éther, qui ne dissout que les matières grasses, lesquelles sont séparées au moyen d'un filtre. Le résidu que contient le filtre est dissous dans l'alcool bouillant, auquel on ajoute du noir animal, afin de décolorer le sel : il est cristallisable; sa dissolution alcoolique traitée par l'éther donne un précipité qui cristallise à la longue en petites tables rhomboïdales déliquescentes : la dissolution est précipitée par les chlorures de baryum et de calcium, par le sous-acétate de plomb, par l'acide chlorhydrique.

Quand on fait bouillir l'acide chénocholique avec de l'acide sulfurique et du sucre, on produit la coloration violette et pourpre de la plupart des acides de la bile.

TAURINE, $C^4 N^7 N S^2 O^6$.

La taurine a été découverte dans la bile par Gmelin. MM. Valenciennes et Fremy l'ont trouvée dans la chair musculaire; enfin M Strecker l'a obtenue artificiellement en chauffant l'iséthionate d'ammoniaque. La taurine cristallise en prismes hexaèdres incolores, transparents, qui craquent sous la dent; sa saveur est piquante. On peut la chauffer à + 240° sans qu'elle fonde ni se décompose; à une température plus élevée, elle fond et se charbonne; à la distillation sèche elle donne une huile brune empyreumatique et un liquide jaune acide, qui contient de l'acétate d'ammoniaque et rougit la dissolution de perchlorure de fer.

La taurine est très-soluble dans l'eau bouillante et assez soluble dans l'eau froide; elle est presque insoluble dans l'alcool absolu. Les acides sulfurique et nitrique et l'eau régale concentrés la dissolvent sans l'altérer, même à l'ébullition : aussi le chlore est-il sans

Digitized by Google

action sur elle. Lorsque après l'avoir chauffée avec une dissolution de potasse caustique on la fait évaporer lentement, elle dégage tout son azote à l'état d'ammoniaque et se dessèche sans noircir : le résidu traité à froid par l'acide sulfurique dégage seulement de l'acide sulfureux sans acide sulfhydrique et sans dépôt de soufre; si l'on chauffe, il distille de l'acide acétique mêlé de gaz sulfureux.

Pour extraire la taurine de la bile, on y ajoute de l'acide chlorhydrique, afin de précipiter le mucus; on filtre, et l'on ajoute à la liqueur une nouvelle quantité du même acide ; on fait bouillir pendant quelque temps, puis on laisse refroidir : il se dépose du sel marin, et la taurine reste en dissolution; on filtre, et l'on ajoute au liquide de cinq à six fois son volume d'alcool bouillant ; pendant le refroidissement la taurine cristallise : on fait égoutter les cristaux, que l'on purifie en les dissolvant dans l'eau bouillante; par le refroidissement la liqueur filtrée laisse déposer la taurine en assez gros cristaux.

M. Strecker chauffe pendant quelque temps l'iséthionate d'ammoniaque à +230°; il traite le résidu par l'eau, et y ajoute de l'alcool : la taurine se dépose peu à peu en cristaux.

On peut extraire de la taurine des poumons de bœuf en les traitant par l'eau bouillante, évaporant et traitant l'extrait par l'alcool; on y ajoute ensuite un peu d'acide acétique; on chauffe pour coaguler les matières albuminoïdes; on filtre, on précipite par l'acétate de plomb, puis l'on filtre et l'on traite par l'acétate de plomb tribasique; on filtre de nouveau, on se débarrasse de l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique; on filtre encore, pour évaporer à consistance de sirop; on reprend par l'alcool et l'acide sulfurique faible, qui produit un dépôt que l'on sépare en filtrant; la liqueur contient un excès d'acide sulfurique, que l'on enlève au moyen de l'eau de baryte; on filtre et l'on évapore jusqu'à ce qu'en essayant une petite quantité du résidu par l'alcool, il donne un abondant précipité; on y ajoute alors son volume d'alcool; on chauffe, et enfin à la longue la taurine cristallise.

On peut aussi retirer la taurine des muscles de l'huître; on les sèche et les traite par l'alcool.

La taurine est composée de :

Carbone.	83,87
Hydrogène.	11,82
Oxygène.	4,31
	100,00

Digitized by Google

CALCULS BILIAIRES.

Il se forme quelquefois dans la vésicule de la bile de l'homme des concrétions, qui sont ordinairement composées en partie de cholestérine et souvent même de cholestérine presque pure, les matières terreuses ou salines ne s'y trouvant en général qu'en très-petite quantité.

Ces concrétions passent parfois dans les canaux biliaires, et de là aussi dans les intestins : il peut même arriver qu'elles bouchent ces canaux et empêchent la bile de s'écouler dans les intestins. Ces calculs sont plus ou moins volumineux, plus ou moins solides, plus ou moins denses, et quelquefois ne constituent qu'une espèce de poudre; on en a trouvé qui avaient la grosseur d'un œuf de pigeon; quand il y en a plusieurs, au lieu d'avoir une forme ellipsoïdale, ils présentent des faces planes. Leur couleur varie; les unes sont blanches et présentent une cassure cristalline, d'autres sont d'un jaune sale; enfin, quelques-unes sont brunes ou d'un brun verdâtre : ces dernières se brisent facilement, et se réduisent en une poudre amorphe. On a fait l'analyse d'un assez grand nombre de ces concrétions; voici quelques-unes de ces analyses :

	Glaube.	Brandes.		
Cholestérine	56	81,25	69,76	81,77
Résine biliaire	8	3,12	5,66	3,88
Matière colorante	15	9,38	11,28	7,57
Albumine coagulée	9	»	»	»
Mucus	12	6,25	13,20	»
Albumine soluble, mucus et sels.	»	»	»	3,63
	10,0	100,00	99,90	96,85

Digitized by Google

M. Hein a donné les suivantes :

Perte à la dessiccation	4,878	19,179	3,263	2,886	1,974	2,795
Cholestérine.....	82,815	8,250	82,274	78,058	84,948	76,902
Graisse saponifiable.	1,499	2,700	1,113	4,272	2,095	7,513
Matière soluble dans l'ammoniaque....	0,457	1,116	0,695	0,517	0,127	0,834
Matière insoluble dans l'ammoniaque.....	1,553	52,837	6,063	6,213	4,719	1,205
Matière soluble dans l'eau et perte	8,210	10,139	5,014	7,557	3,792	10,472
Cendres.....	0,588	6,779	1,578	0,497	2,445	0,279
	100,000	101,000	100,000	100,00	100,100	100,000

Quelquefois cependant les matières terreuses sont beaucoup plus abondantes que les matières organiques, comme le montre l'analyse suivante d'un calcul biliaire, faite par MM. Bally et Genry le jeune :

Carbonate de chaux contenant un peu de magnésie.	72,70
Phosphate de chaux.	13,51
Mucus, matières colorantes, oxyde de fer.	10,81
	97,02

Enfin, Lassaigne a trouvé dans le calcul biliaire d'une truie :

Cholestérine.	6,00
Résine blanche.	44,95
Bile.	3,60
Matière animale et résineuse altérée. .	45,45
	100,00

CHYLE.

Le chyle est un liquide limpide ou un liquide laiteux : le premier se coagule comme le sang quand il est exposé à l'air, et donne comme lui un caillot et du sérum ; le second ne diffère du premier que par des matières grasses émulsionnées, qui forment une couche de graisse qui recouvre le sérum.

Le chyle contient de l'albumine, de la fibrine : cette dernière est probablement donnée au chyle par la lymphe ; on trouve dans le chyle des globules gras mêlés avec d'autres globules incolores, qui

Digitized by Google

proviennent de la lymphe, et bien qu'il soit quelquefois coloré en rose, on n'y rencontre jamais de globules du sang.

Le chyle est pompé dans les intestins par des radicules très-ténues et qui s'anastomosent avec les vaisseaux lympathiques; aussi est-il impossible de l'y trouver; c'est seulement dans le canal thoracique que l'on peut le recueillir, mais ce liquide y est toujours mélangé avec de la lymphe; aussi les analyses qui en ont été faites ne sont-elles que celles d'un mélange variable de ces deux humeurs.

Voici les résultats obtenus par MM. Tiedemann et Gmelin sur le chyle du cacal thoracique du cheval :

Eau	924,3	949,8	918,03	967,9
Coagulum	17,5	4,2	7,08	1,9
Albumine	45,5	34,3	42,08	19,1
Matières grasses	traces	traces	16,12	traces
Extrait aqueux	7,9	8,4	11,08	9,2
Extrait alcoolique et sels	5,6	2,3	2,00	0,9
	1000,8	999,0	996,39	999,0

M. F. Simon a donné trois analyses, plus détaillées, du chyle de trois chevaux; la première est celle d'un cheval nourri avec des pois, les deux suivantes celles de chevaux nourris avec de l'avoine :

	1	2	3
Eau	940,670	928,000	916,000
Graisse	1,186	10,010	0,900
Albumine	42,717	46,430	60,530
Fibrine	0,440	0,805	0,900
Hématosine	0,474	traces	5,691
Matières extractives et ptyaline	8,300	5,320	5,265
Chlorure de sodium, lactate de soude, traces de sels de chaux	»	7,300	6,700
Sulfate et phosphate de chaux et traces d'oxyde de fer	»	1,100	0,850
	993,787	998,965	996,836

Les différences assez considérables que présentent ces analyses font voir combien la composition du chyle est variable, surtout quant à la teneur en matières grasses, puisque les limites extrêmes peuvent varier de traces impondérables à près de 2 p. 100. M. Nasse a donné l'analyse du chyle du chat : il était intéressant de rechercher si celui d'un animal dont la nourriture n'était pas exclusivement végétale n'aurait pas une plus grande proportion d'albumine, de fibrine ou de graisse; voici les résultats :

Digitized by Google

Eau.	905,7
Principes solides.	94,3
Fibrine.	1,3
Albumine, globules du sang.	48,9
Matière grasse.	32,7
Chlorure de sodium. . . .	7,1
Autres sels solubles.	2,3
Fer.	traces
Sels terreux.	2,0
	1094,3

D'après cette analyse on voit que la proportion de la matière grasse et celle de la fibrine sont sensiblement plus considérables. La différence en matières grasses chez les animaux soumis au même régime tient probablement, au moins en partie, à la quantité plus ou moins considérable de lymphe que contenaient les chyles recueillis.

LYMPHE.

La lymphe peut être obtenue dans un état de pureté beaucoup plus grand que celui du chyle, dont elle a sensiblement les propriétés et la composition; mais elle contient toujours moins de matières grasses comme on peut le voir par l'analyse comparative de Ress sur ces deux liquides provenant d'un jeune âne nourri de haricots et d'avoine.

Eau.	90,237	96,536
Albumine	3,516	1,200
Fibrine.	0,370	0,120
Extrait soluble dans l'eau et l'alcool.	0,332	1,310
Extrait soluble dans l'eau seulement.	1,233	0,240
Graisse.	3,601	traces
Sels et traces d'oxyde de fer.	0,711	0,585
	100,000	99,991

EXCRÉMENTS.

Les matières excrémentitielles sont composées du résidu des matières alimentaires qui n'ont pas pu être absorbées par l'action des sucs de différentes natures qui agissent successivement pendant leur passage dans les différentes parties du canal digestif, et qui y sont mêlés.

Les excréments qui se trouvent dans le tube intestinal du fœtus

Digitized by Google

ou de l'enfant après sa naissance, mais avant qu'il ait pris aucune nourriture, ont reçu le nom de *méconium :* c'est une matière molle, d'un brun noirâtre, dont l'odeur et la saveur sont douces et fades. Le méconium contient toujours des lamelles d'épithélium ressemblant à de la cholestérine cristallisée, des globules plats ressemblant à ceux du sang, mais décolorés, des matières grasses, de la cholestérine, et une matière caséuse. On ne connaît que l'analyse suivante de M. Simon sur cette substance, prise avant la naissance et desséchée :

Cholestérine.	16
Matière extractive mélangée de bile.	14
Matière de la bile.	10
Caséine.	34
Mucus, albumine, épithélium.	26
	100

Le méconium incinéré laisse une petite quantité de cendres, dans lesquelles M. Payen a trouvé des carbonates alcalins et du phosphate de chaux.

Les excréments d'un enfant de six jours exclusivement nourri du lait de sa mère diffèrent essentiellement à l'extérieur du méconium; ils ont la consistance d'une bouillie, une couleur jaune, une odeur et une saveur de lait aigri. On n'y trouve plus de débris épithéliques, mais beaucoup de globules graisseux sans cholestérine.

Matières grasses.	52
Matière colorante de la bile et graisse.	16
Albumine ou caséine coagulée.	18
Eau et perte.	14
	100

Berzelius a fait l'analyse des excréments d'un homme qui était nourri de pain bis et de viande. Ces matières se mêlent difficilement avec l'eau, et font une bouillie qui peut à peine filtrer à travers un linge; le liquide qui passe est trouble et brunâtre, et ne s'éclaircit qu'après quelques jours de repos; on peut alors le filtrer sur du papier. Abandonné à l'évaporation spontanée, il s'y forme des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, qui ne préexiste pas mais se produit au moyen de l'ammoniaque résultant de la décomposition des matières azotées et s'unit alors au phosphate de magnésie qui se trouve en dissolution dans les excréments.

Digitized by Google

Ce phosphate ammoniaco-magnésien se produit de même dans les fosses d'aisance et cristallise sur les corps étrangers, tels que des morceaux de bois tombés au milieu de la matière. L'analyse a donné les résultats suivants.

Eau			75,3
Matières solubles dans l'eau :	Bile	0,9	5,7
	Albumine	0,9	
	Matières extractives	2,7	
	Sels	1,2	
Résidus insolubles des aliments			7,0
Matières insolubles venant du canal intestinal ; mucus, résine biliaire, graisse, matière animale particulière, etc			12,0
			100,0

Les cendres d'excréments humains ont donné à Orfila :

Potasse	28,69
Soude	5,53
Chaux	12,48
Magnésie	6,69
Oxyde de fer	0,97
Acide phosphorique	35,62
— sulfurique	9,05
— carbonique	1,97
	101,00

Cette analyse, comparée à celle des aliments, donne une proportion de chaux six fois aussi grande et une d'acide sulfurique huit fois aussi considérable, et en même temps un quart de moins d'acide phosphorique. Orfila pensait que cet excès de chaux provenait des boissons, et celui d'acide sulfurique de la combustion du soufre des matières albuminoïdes pendant la digestion. La diminution d'acide phosphorique doit provenir de la fixation de phosphate de chaux dans les humeurs et de là dans les os.

Les excréments de cheval ont donné à Ziel :

Eau	69,0	67,0
Résidus d'aliments	20,2	14,0
Amidon vert	6,3	12,8
Picromel avec sels	2,0	3,4
Matière biliaire avec extractif	1,7	1,9
Perte	0,8	0,9
	100,0	100,0

Digitized by Google

On a publié plusieurs analyses d'excréments de vache; nous ne donnerons que celle de M. Morin :

Eau.	70,00
Débris végétaux.	24,08
Résine et acides biliaires. . . .	1,52
Bile.	1,60
Matière biliaire avec albumine.	1,60
Albumine.	0,40
Résine de la bile.	1,80
	101,00

La composition des cendres des excréments dépend du genre de leur nourriture; c'est pourquoi dans ceux des herbivores on trouve une si grande quantité de silice, qui provient des tiges des graminées. Voici les résultats donnés par M. Rogers :

	Cheval.	Vache.	Mouton.	Porc.
Silice	62,40	62,54	50,11	13,19
Potasse	11,30	2,91	6,32	3,60
Soude	1,98	8,98	3,28	3,44
Chlorure de sodium	0,03	0,23	0,14	0,89
Phosphate ferrique	2,73	8,93	3,98	10,55
Chaux	4,63	5,71	18,15	2,03
Magnésie	3,84	11,47	5,45	2,24
Acide sulfurique	1,83	1,77	2,69	0,90
Acide phosphorique	8,93	4,76	7,52	0,41
Acide carbonique	»	»	»	0,69
Sable	»	»	»	61,37
Sels	12,13	»	»	»
	109,80	99,30	97,64	99,31

CALCULS INTESTINAUX.

On trouve quelquefois des concrétions dans les intestins de l'homme et dans ceux des animaux : on pense qu'ils y sont introduits par les canaux biliaires. Thenard en citait un qui obstruait entièrement le cœcum et qu'il fallut extirper; ce calcul était un véritable calcul biliaire. Ces calculs renferment presque tous de la bile. Lassaigne a publié une analyse d'un calcul intestinal humain, qui contenait :

Digitized by Google

Stéarine.	74
Élaïne.	
Un acide particulier.	
Matière analogue à la fibrine. .	21
Phosphate de chaux.	4
Clorure de sodium.	1
	100

Dans les intestins des animaux on trouve des concrétions qui varient beaucoup de nature; ainsi souvent il y en a qui ne sont composées que d'une sorte de feutre produit par les poils que ces animaux enlèvent avec leur langue et qu'ils avalent. Les concrétions que l'on connaît sous le nom de *bézoards orientaux* sont probablement des concrétions biliaires; ces concrétions ont eu jadis en Europe la réputation d'être des spécifiques très-puissants contre certaines maladies, et cette opinion règne encore en Asie : les unes proviennent de chèvres, les autres d'une espèce de singes; ces dernières passent pour avoir des vertus médicales merveilleuses, et se vendent extrêmement cher.

ACIDE LITHOFELLIQUE, $C^{40}\ H^{35}\ O^{7}$, HO.

Les calculs intestinaux contiennent un acide particulier, qui y a été découvert par Gœbel et parfaitement étudié par M. Wahler; on lui a donné le nom d'acide lithofellique. Il cristallise en prismes rhomboïdaux incolores; il est soluble à chaud dans l'alcool, un peu moins dans l'éther. Cet acide fond à la température de + 205°, et par le refroidissement il se prend en une masse cristalline; si on le chauffe pendant quelque temps à une température un peu plus élevée, il éprouve un changement isomérique : il se prend en une masse vitreuse, fusible alors à + 105°; il est changé en acide amorphe, qui dissous dans l'alcool redevient de l'acide cristallisé.

A la dissolution sèche l'acide lithofellique perd son équivalent d'eau d'hydratation en distillant. MM. Malaguti et Sarzeau ont donné à ce produit le nom d'acide *pyrolithofellique*.

L'acide nitrique bouillant réagit sur l'acide lithofellique; il se forme un acide nouveau, qui a pour formule $C^{40}\ H^{28}\ N\ O^{22}$.

Pour obtenir l'acide lithofellique, on pulvérise les bézoards; on les

Digitized by Google

traite par l'alcool bouillant, et l'on filtre; l'acide cristallise par le refroidissement. Il est composé de :

Carbone.	70,58
Hydrogène.	10,29
Oxygène.	16,47
Eau.	2,66
	100,00

M. Guibourt a fait l'analyse d'un calcul intestinal de cheval; il y a trouvé :

Huile résineuse. . . .	96,56
Chlorure alcalin. . . .	
Sel de chaux soluble. .	
Phosphate de chaux. . .	0,47
Sulfate de chaux.	0,20
Mucus animal.	1,37
Eau.	1,40
	100,00

AMBRE GRIS.

On croit que l'ambre gris est une concrétion intestinale du cachalot; c'est sur les côtes de Coromandel, de Sumatra et de Madagascar que l'on trouve cette matière, qui est en petites masses rugueuses, grisâtres, avec des veines noires et jaunes, ayant une odeur douce et un peu aromatique, et contenant une substance soluble dans l'alcool bouillant et cristallisable, que l'on nomme *ambréine*. Ce composé est inodore, insipide, fusible à + 30° et volatil sans décomposition; il est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans l'alcool, l'éther, les huiles et les essences. Pelletier, qui l'a analysé, y a trouvé :

Carbone.	83,37
Hydrogène	13,32
Oxygène	3,31
	100,00

Quand on traite l'ambréine par l'acide nitrique à chaud, on la transforme en acide ambréique : cet acide est jaune et cristallisable, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther; il forme avec les alcalis des sels très-solubles; les autres sont peu so-

Digitized by Google

lubles ou insolubles. Son analyse lui donne la composition suivante :

Carbone.	51,96
Hydrogène.	7,07
Azote.	8,59
Oxygène.	32,38
	100,00

Bouillon-Lagrange a donné l'analyse suivante de l'ambre gris :

Ambréine.	20,16
Résine.	11,67
Acide benzoïque.	4,25
Matière charbonneuse. . .	2,12
	38,20

GAZ DU CANAL DIGESTIF.

Le canal digestif dans l'état normal contient toujours des gaz en petite quantité; mais cette quantité augmente dans les cas de mauvaises digestions; et quelquefois par certaines nourritures elle devient si considérable qu'elle fait enfler les bestiaux, et peut même les faire périr si l'on n'y apporte pas un prompt remède, ce qui arrive surtout quand ils mangent du trèfle vert humide; on a cru remarquer que le trèfle plâtré produit particulièrement cet effet.

Les gaz ne sont pas les mêmes dans les différentes parties du canal : ainsi l'on trouve de l'oxygène dans l'estomac, mais on n'en trouve jamais dans les intestins proprement dits.

MM. Chevreul et Magendie ont analysé les gaz qu'ils ont retirés des intestins de divers suppliciés :

1° De ceux d'un jeune homme de vingt-quatre ans qui deux heures avant son exécution avait mangé du pain de prison, du fromage de Gruyère et bu de l'eau rougie. On y a trouvé.

	Estomac.	Intestin grêle.	Gros intestin.
Oxygène.	11,00	0,00	0,00
Acide carbonique . .	14,00	24,39	43,50
Hydrogène pur. . . .	3,55	53,33	4,47
Azote.	71,45	20,08	51,03
	100,00	97,80	99,00

L'hydrogène du gros intestin contenait des traces d'acide sulfhydrique.

Digitized by Google

2° Des intestins d'un jeune homme de vingt-quatre ans qui avait pris la même nourriture ; on y a trouvé :

	Estomac.	Intestin grêle.	Gros intestin.
Une bulle de gaz, non analysée.			
Acide carbonique		40,00	70,00
Hydrogène pur		51,15	16,60
Azote		8,82	18,40
		99,97	105,00

L'hydrogène du gros intestin contenait des traces d'hydrogène carboné.

3° Enfin, des intestins d'un homme de vingt-huit ans qui avait mangé quatre heures avant son exécution du pain, du bœuf bouilli, des lentilles et bu du vin rouge, les analyses ont donné :

	Intestin grêle.	Cœcum.	Rectum.
Acide carbonique	25,0	12,5	42,86
Hydrogène pur	8,4	7,5	0,00
Hydrogène carboné	0,0	12,5	11,18
Azote	66,6	67,5	45,96
	100,0	100,0	100,00

M. Jurine en analysant le gaz des intestins d'un fou mort de froid, et ouvert aussitôt après, a trouvé plus d'acide carbonique dans l'estomac et dans l'intestin grêle que dans le gros intestin.

MM. Lameyran et Fremy ont trouvé dans les gaz extraits par la ponction d'une vache météorisée :

Hydrogène sulfuré	80
Hydrogène carboné	15
Acide carbonique	5
	100

M Flüger en examinant les gaz de deux vaches météorisées, qui avaient une odeur infecte, n'y a pas trouvé d'hydrogène sulfuré, mais 75 d'acide carbonique et 25 d'oxyde de carbone.

URINE.

L'urine est sécrétée par les reins, qui séparent du sang les substances liquides ou solubles dans l'eau qui se trouvent en excès dans les produits de la digestion et que l'urine est chargée d'éliminer.

Digitized by Google

La composition de l'urine varie selon la nourriture des animaux; c'est Rouelle qui le premier a examiné chimiquement ce liquide, dans lequel il découvrit l'urée, etc. Scheele, Wollaston, Cruikshank, Fourcroy, Vauquelin, Thenard, Berzelius, etc., ont successivement découvert dans cette matière différentes substances dont nous avons remis l'histoire à ce moment. Quand les animaux sont privés de nourriture, leurs urines ont toutes la même composition; on voit par ce résultat que les différences que l'on trouve entre les urines des carnivores et celle des herbivores sont exclusivement dues à leur alimentation.

Chez les oiseaux, les serpents et les poissons, l'urine se mêle avec les excréments; celle des serpents et des oiseaux est solide et presque entièrement composée d'acide urique.

L'urine humaine est celle dont nous nous occuperons d'abord. La quantité qui est produite varie beaucoup et dépend dans l'état normal de la quantité de boisson consommée et de la transpiration plus ou moins abondante : il en résulte que l'urine contient une quantité d'eau aussi variable que sa densité. Dans les cas ordinaires, selon M. Rayer, un homme rend au moins 656 et au plus 1656 grammes d'urine, dont la densité varie de 1,015 à 1,030.

Certaines substances peuvent augmenter ou diminuer la sécrétion de l'urine; celles qui l'augmentent sont nommées *diurétiques :* le nitrate de potasse est dans ce cas; les cantharides au contraire diminuent leur émission; elles provoquent en même temps une irritation de la vessie : les urines deviennent albumineuses et se troublent quand on les chauffe à l'ébullition, ce qu'elles n'éprouvent pas dans l'état normal.

L'urine de l'homme en état de santé est un liquide transparent, dont la couleur varie du jaune clair au jaune brun; elle a une saveur salée amère, une odeur fade, et rougit le papier de tournesol quand elle est fraîche; mais au bout de quelques jours elle a une odeur ammoniacale et en même temps repoussante; elle se décolore et dépose des sels, principalement de petits cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, et se recouvre en même temps d'une pellicule blanche.

L'acide oxalique est le seul acide qui agisse sensiblement sur l'urine; il y produit un léger précipité d'oxalate de chaux; les alcalis ainsi que quelques sels y forment toujours un précipité. Berzelius a donné le premier une analyse complète de l'urine humaine; il y a trouvé :

Digitized by Google

Eau	933,00
Urée	30,10
Acide lactique libre Lactate d'ammoniaque Extrait de viande soluble dans l'alcool. Matières extractives solubles dans l'eau.	17,14
Acide urique	1,00
Mucus de la vessie	0,32
Sulfate de potasse	3,71
Sulfate de soude	3,16
Phosphate de soude	2,94
Biphosphate d'ammoniaque	1,65
Chlorure de sodium	4,45
Chlorhydrate d'ammoniaque	1,50
Phosphate de chaux et de magnésie	1,00
Silice	0,03
	1000,00

M. Lehmann a publié les trois analyses suivantes :

Eau	936,76	931,41	932,41
Matière solide	63,24	68,58	67,59
Urée	31,45	32,91	32,90
Acide urique	1,02	1,07	1,07
Acide lactique	1,49	1,55	1,51
Extrait aqueux	1,62	0,59	0,63
Extrait alcoolique	10,06	9,81	10,87
Lactate d'ammoniaque	1,89	1,98	1,73
Chlorures de sodium et d'ammonium	3,64	3,60	3,71
Sulfates alcalins	7,31	7,29	7,32
Phosphate de soude	3,76	3,66	3,98
Phosphate de chaux et de magnésie	1,13	1,18	1,10
Mucus	0,11	0,10	0,11
	1063,48	1063,71	1064,93

Enfin, M. A. Becquerel a publié un tableau comparatif de l'urine de l'homme et de la femme rendue en vingt-quatre heures : il a trouvé plus d'urée et de sels dans l'urine de l'homme et plus d'acide urique dans celle de femme ; l'analyse des sels de ces urines lui a donné :

Digitized by Google

Chlore	0,659	0,502
Acide sulfurique	1,123	0,855
Acide phosphorique	0,417	0,317
Potasse	1,708	1,200
Soude, Chaux, Magnésie	5,181	3,944

Toutes ces analyses indiquent de l'acide lactique; les expériences de M. Liebig lui ont fait penser qu'il n'y en avait pas; il se peut cependant que cet acide, quoique existant dans l'urine fraîche, se trouve décomposé par la fermentation compliquée de l'urine, pendant laquelle l'urée se change en carbonate d'ammoniaque. M. Liebig attribue l'acidité de l'urine fraîche aux acides hippurique et urique; ce dernier se dépose en grande partie avec le temps, et l'acide hippurique se transforme, selon M. Ure, en acide benzoïque, ce qui avait été signalé par Proust et Scheele.

La composition de l'urine varie souvent en peu de temps chez un même individu : le matin elle est plus riche en matières solides que celle de la journée. M. Simon a donné le tableau suivant de la composition de celle d'un homme de trente-trois ans qui avait des digestions difficiles.

	Urine du matin. Il avait bu quelques verres d'eau le soir.	Après avoir bu un verre d'eau et du café, ce qui lui avait donné une vive agitation pendant deux heures.	Urine rendue une demi-heure après la précédente.
Densité	1,010	1,008	1,014
Eau	972,60	900,00	957,60
Urée	8,40	7,57	15,26
Acide urique, Matières extractives, Sels ammoniacaux, Chlorures	13,96	8,62	19,14
Phosphate de soude	1,85	1,25	2,75
Sulfate de soude	2,97	2,20	5,00
Phosphate de chaux et de magnésie	0,48	0,26	0,65
Matières solides	27,66	19,90	42,80

D'après ces résultats on voit qu'il n'est pas possible, ainsi que le fait observer M. Dumas, d'arriver à une détermination précise de

Digitized by Google

la composition de l'urine, à moins d'opérer sur la totalité de celle qui est rendue en vingt-quatre heures, ce qui a été fait par M. Lehmann. Le tableau suivant de trois analyses faites dans ces conditions montre qu'alors la composition de l'urine ne présente plus les mêmes différences :

	1	2	3
Eau	936,76	931,41	932,41
Urée	31,45	32,91	32,90
Acide urique	1,02	1,07	1,07
Acide lactique	1,49	1,55	1,51
Extrait aqueux	1,62	0,59	0,63
Extrait alcoolique et aqueux	10,06	9,81	10,87
Lactate d'ammoniaque	1,89	1,96	1,73
Chlorures de sodium et d'ammonium	3,64	3,64	3,71
Sulfates alcalins	7,31	7,29	7,32
Phosphate de soude	3,76	3,66	3,98
Phosphate de chaux et de magnésie	1,13	1,18	1,10
Mercure	0,11	0,10	0,11
Matières solides	63,24	68,58	67,59

L'urée est donc à très-peu de chose près toujours constante chez le même individu dans un bon état de santé; mais si l'on compare les quantités d'urée produites chez des individus de divers âges et sexes, on observe de grandes différences dans les quantités de cette substance produite en vingt-quatre heures, quantités qui se trouvent en rapport avec celles de carbone brûlé par la respiration pendant une heure : M. Dumas en a donné le tableau suivant :

	Urée produite en vingt-quatre heures.	Carbone brûlé par heure.
Enfants de huit ans	15,5	5 grammes.
Hommes	28,1	11
Femmes	19,1	6,3
Vieillards	8,1	7,4

D'après les expériences de MM. Simon et Lehmann, la quantité d'urée augmente sensiblement à la suite d'un exercice violent, effet qui ne peut provenir que de l'abondance de la transpiration produite par cet exercice; et si les fatigues sont continuées, l'urine devient alcaline, ce qui rend probable que toutes les substances solides doivent produire l'augmentation de l'urée.

Digitized by Google

La nature des aliments a, comme nous l'avons dit, une grande influence sur la composition de l'urine; Proust a remarqué un dépôt constant de petits cristaux d'acide urique chez les individus qui absorbent beaucoup d'aliments gras; une vie trop sédentaire augmente aussi la quantité de cet acide.

La quantité d'acide urique varie d'ailleurs comme celle de l'urée chez les individus d'âge et de sexe différents. M. Lecanu a comparé les quantités d'acide urique produites dans les urines sécrétées pendant douze jours, et dont voici le tableau :

Hommes.	1°. . . .	11,945
	2°. . . .	11,945
	3°. . . .	13,434
	4°. . . .	3,624
	5°. . . .	5,027
Vieillards	1°. . . .	6,516
	2°. . . .	2,286
Femmes.	1°. . . .	3,607
	2°. . . .	5,425
	3°. . . .	7,083
	4°. . . .	3,942
Enfants.	1°. . . .	1,977
	2°. . . .	3,198

Toutes les substances solides contenues dans les urines suivent cette espèce de loi; l'urine des enfants contient à peine du mucus. Les sels sont plus abondants chez les hommes que chez les femmes, chez ces dernières que chez les vieillards; chez les enfants la proportion est encore moindre. M. Donné a constaté que l'urine des femmes enceintes contient beaucoup moins de phosphates terreux que l'urine ordinaire; ces sels doivent en effet servir à la formation et au développement des os du fœtus.

L'urée et l'acide urique, dont nous ferons l'histoire à la suite de l'urine, sont produits par les aliments azotés; ils se forment dans le sang, d'où ils sont extraits par les reins et passent dans les urines.

M. Liebig a découvert de la créatine et de la créatinine dans l'urine. On a vu que la composition de l'urine variait selon la nature des aliments; M. Lehmann en a fait un tableau, que nous donnons ici.

Digitized by Google

	Résidu solide.	Urée.	Acide lithénique.	Acide lactique et lactates.	Matières extractives.
Nourriture mêlée....	67,82	32,498	1,183	2,725	10,489
— animale...	87,42	53,198	1,478	2,167	5,196
— végétale..	59,24	22,481	1,021	2,669	16,499
— non azotée.	41,68	15,408	0,735	5,276	11,854

Ce tableau montre que la proportion d'urée est d'autant plus grande que les aliments sont plus riches en azote; MM. Simon et Lehmann avaient déjà constaté ce fait. Quelques substances introduites dans l'estomac passent dans l'urine tantôt sans éprouver d'altération, tantôt en éprouvant des modifications, et lui communiquent des caractères particuliers. Depuis longtemps on a remarqué l'influence de certaines essences et de quelques autres substances sur l'odeur que répand l'urine; ainsi quelques essences lui communiquent leur odeur : l'essence de térébenthine de même que quelques résines et certains baumes donnent à l'urine l'odeur de violette; tout le monde a été à même de connaître l'odeur forte et désagréable que les asperges lui communiquent.

Les matières colorantes de certaines substances passent de même dans les urines, qui s'en trouvent teintes; telles sont les betteraves rouges, la garance, etc. : un grand nombre de sels passent de même dans les urines.

Les urines par suite de cette dernière propriété ont été considérées par M. Melsens comme propres à éliminer du corps certaines substances toxiques telles que les combinaisons de plomb ou de mercure, au moyen de l'iodure de potassium; ce sel transforme ces métaux en iodures, qui dissous par l'excès des réactifs s'en vont par les urines, sans accidents pour les malades; à la condition cependant de n'employer que des doses très-faibles de l'iodure alcalin, car autrement on remplacerait une affection pénible et souvent douloureuse par un véritable empoisonnement.

Les sels organiques ne passent pas dans l'urine; l'acide est brûlé dans sa circulation et transformé en acide carbonique; dans ce cas les urines deviennent alcalines. L'acide benzoïque cependant peut parvenir dans l'urine, mais il se transforme en acide hippurique; cette observation du docteur Ure a été vérifiée par M. Keller.

Digitized by Google

URINES PATHOLOGIQUES.

L'urine dont nous venons de parler est celle de l'homme en santé ; mais certaines maladies produisent des changements notables dans sa densité, sa couleur, son odeur, sa quantité ainsi que dans les matières qui s'y trouvent ; les dépôts qu'elle laisse varient également, et trop fréquemment leur abondance détermine la formation de calculs dont le volume est quelquefois considérable.

D'après cela il n'est pas étonnant que l'on ait souvent espéré de découvrir la nature des maladies par l'inspection de l'urine, et l'on trouve encore des empiriques qui prétendent, sur sa seule inspection, donner des prescriptions médicales sans avoir besoin de voir le malade ; mais si cette prétention est presque toujours exagérée, il est néanmoins certain que dans quelques cas, tels que ceux d'albuminurie et de diabète, c'est seulement par l'examen des urines que l'on reconnatt ces graves maladies.

Nous allons faire connaître les observations qui ont été faites sur les changements qu'éprouve ce liquide dans certaines maladies aiguës ou chroniques. Tout le monde a pu remarquer la couleur rouge que prend l'urine à la suite de certaines fièvres, surtout des fièvres intermittentes, et pendant quelques maladies inflammatoires ; dans ces affections l'urine laisse un dépôt jaune ou bistré assez abondant, et composé en grande partie d'acide urique et d'urates.

L'urine des phthisiques et des diabétiques dépose un résidu visqueux ; celle des individus atteints de fièvre typhoïde, de rhumatismes aigus ou de pneumonie laisse un résidu nacré. Dans l'ictère la bile passe dans l'urine, qu'elle colore en brun verdâtre plus ou moins foncé : sa présence peut y être décelée par l'éther bouillant, avec lequel on agite l'urine et qui dissout la bile et se colore alors en vert.

Dans la maladie appelée diabète sucré, la quantité d'urine augmente beaucoup, les malades en rendant souvent de cinq à dix litres en vingt-quatre heures ; on a même constaté un rendement de vingt-cinq litres. Cette urine, peu colorée, est souvent trouble ; au commencement et à la fin de la maladie, il paraît qu'elle contient un peu d'albumine.

On avait avancé que dans cette maladie l'urée disparaissait : MM. Gregor et Kane ont constaté que sa proportion en vingt-quatre heures était sensiblement la même qu'en santé ; mais comme la quantité d'urine est beaucoup plus considérable, il est clair que l'on

Digitized by Google

en trouve moins si l'on calcule seulement la quantité qu'elle contient pour cent. Il est vrai que dans un cas il n'en a pas été trouvé; et des analyses, que nous citerons plus loin, semblent démontrer que l'acide urique disparaît. M. Lehmann y a trouvé de l'acide hippurique. La quantité de sucre que contiennent ces urines est souvent très-considérable.

Berzelius pensait que les matières azotées neutres pouvaient se transformer en sucre, qui passait du sang dans l'urine, et que l'usage d'une nourriture presque exclusivement animale n'en diminuait pas la production : les expériences de M. Bouchardat l'ont conduit à des résultats opposés, confirmés par la pratique. Cet habile chimiste a vu d'abord que le sucre ne se trouvait dans le sang que quelque temps après le repas; car celui qu'on a extrait le matin n'en contient pas : il attribue la formation du sucre qui passe dans les urines aux matières amylacées introduites dans l'estomac, et que sa quantité diminue toujours par l'usage d'une nourriture exclusivement animale. C'est comme conséquence de cette observation qu'il a eu l'idée de faire confectionner du pain composé presque entièrement de gluten, dont on a fait une heureuse application pour le traitement de cette maladie dans les hôpitaux.

L'urine diabétique qui contient du sucre peut éprouver la fermentation alcoolique même sans addition de levûre de bière; on voit se former alors des globules de ferment, qui sont produits par le mucus et l'albumine que cette urine contient souvent : on peut donc par cette réaction constater la présence du sucre : on pourrait même le doser en pesant l'acide carbonique qui se produit ; mais ce procédé ne serait pas suffisant si la quantité de sucre était très-faible, comme cela arrive lorsque la maladie commence.

M. Mialhe a proposé de chauffer cette urine avec un peu de potasse caustique : la liqueur dans ce cas se colore en brun, d'autant plus foncé que la quantité de sucre est plus considérable.

M. Maumenée a proposé un autre procédé, qui consiste à se servir d'un morceau de mérinos blanc qu'on a trempé quelques jours auparavant dans une dissolution de bichlorure d'étain : on met une goutte de l'urine sur cette étoffe, que l'on chauffe au-dessus de quelques charbons; cette chaleur fait paraître immédiatement une coloration brune.

Le meilleur réactif est la liqueur de Frommherz, ou tartrate de potasse et de cuivre, qui peut servir non pas seulement à démontrer la présence du sucre, mais à le doser exactement.

Digitized by Google

Enfin, on peut avoir recours à l'appareil de polarisation dont nous avons aussi parlé en traitant des sucres.

Lorsqu'on veut séparer le sucre de l'urine diabétique, il faut l'évaporer au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; on traite ensuite l'extrait par l'alcool à 90° c. bouillant par portions successives jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus rien; ces dissolutions réunies et filtrées sont distillées en grande partie, puis évaporées au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; la liqueur abandonnée dans un endroit frais laisse cristalliser le sucre, que l'on purifie par les méthodes ordinaires : il présente les caractères du glucose.

Analyses d'urines diabétiques :

	Simon.		Bouchardat.
	1	2	
Densité	1,018	1,016	»
Eau	957,00	960,00	837,58
Matières solides	43,00	40,00	162,42
Urée	traces	7,99	8,27
Acide urique	traces	traces	»
Sucre	39,80	25,00	134,42
Extrait alcoolique			6,38
Extrait aqueux	2,10	6,50	5,27
Sels			8,69
Phosphates et mucus	0,52	0,80	0,24
Albumine	traces	traces	»
Oxyde de fer?	»	»	0,14

M. Reich a donné l'analyse suivante d'une autre urine de même espèce :

Eau	921,360
Sucre	43,300
Urée	9,700
Mucus	0,280
Matières extractives colorantes solubles dans l'alcool	16,220
Matières extractives et solubles dans l'eau	4,363
Chlorure de sodium	0,820
— de potassium	0,266
Phosphate de soude	1,745
Sulfate de potasse	0,251
Phosphate de magnésie	0,023
Silice	0,032

Digitized by Google

On a nommé diabète insipide une maladie dans laquelle on remarque une grande abondance d'urine tout à fait insipide et dans laquelle on ne trouve pas de sucre.

L'urine contient quelquefois une si grande quantité d'albumine qu'elle se prend en masse quand on la chauffe à l'ébullition. MM. Cap et Henry ont fait l'analyse d'une urine qui était visqueuse; elle ne contenait cependant pas 2 millièmes d'albumine, 5 millièmes de mucus; la quantité d'urée était réduite à 4 millièmes.

M. Bence a donné l'analyse de l'urine d'un malade affecté d'un ramollissement des os; on voit par les nombres suivants que les phosphates y sont en beaucoup plus grande quantité que dans l'urine normale.

Eau	890,72
Substance organique	66,97
Urée et extrait alcoolique	29,90
Acide urique	0,96
Phosphate terreux	1,20
Chlorure de sodium	3,83
Sulfate de potasse	2,10
Phosphates alcalins	4,45
	1000,13

URINE DES ANIMAUX.

L'urine des animaux présente des différences sensibles selon le genre de leur nourriture; celle des carnivores diffère peu de celle de l'homme. Selon Vauquelin les urines du lion et du tigre ne contiennent ni acide urique ni phosphates. Hieronymi qui en a trouvé, a donné l'analyse suivante :

Eau		846,1
Urée, extrait alcoolique et acide lactique	132,20	153,9
Acide urique	0,22	
Mucus	5,10	
Sulfate de potasse	1,20	
Chlorures de sodium et d'ammonium	1,16	
Phosphates terreux	1,76	
Phosphates de potasse et de soude	8,02	
Phosphate d'ammoniaque	1,02	
Lactate de potasse	3,30	
	153,98	1000,0

L'urine des animaux herbivores ne contient pas d'acide urique; mais on y trouve de l'urée en petite quantité, et elle est toujours

Digitized by Google

alcaline. M. Bibra, qui a analysé l'urine de cheval, l'a trouvée alcaline; après un peu de temps elle laisse déposer une matière d'un blanc jaunâtre, qui est principalement composée de carbonates de chaux et de magnésie; voici la composition de cette urine :

Eau	885,09	912,84
Matière extractive soluble dans l'eau	21,32	19,25
— l'alcool	25,30	18,26
Sels solubles dans l'eau	23,40	40,00
Sels insolubles dans l'eau	17,80	
Urée	12,44	8,36
Acide hippurique	12,60	1,23
Mucus	0,05	0,06
	998,20	100,00

M. Boussingault a fait aussi l'analyse de l'urine de cheval; il y donne la nature des sels qui s'y trouvent : ce sont les hippurates, lactates, carbonates, sulfates, chlorures de potasse, soude, chaux, magnésie; il n'y a pas non plus trouvé de phosphates, mais la quantité d'urée était considérable; il y en avait 31 pour 1,000.

M. John a donné l'analyse de l'urine d'un cheval diabétique : il n'y a pas dosé le sucre; elle contenait beaucoup moins de matières solides que l'urine normale; il y indique des urates de chaux et de potasse ainsi que du phosphate de chaux.

M. Sprengel a trouvé dans l'urine de bœuf :

Eau	928,20
Urée	40,00
Albumine	0,10
Mucus	1,90
Acide benzoïque (hippurique?)	0,90
— lactique	5,16
— carbonique	2,50
Potasse	6,64
Soude	5,54
Silice	0,36
Alumine	0,04
Oxyde de manganèse	0,01
Chaux	0,65
Magnésie	0,36
Chlore	2,72
Acide sulfurique	4,05
— phosphorique	0,70
	999,83

Digitized by Google

M. Bibra a publié plus tard deux analyses de l'urine de bœuf; il y a trouvé beaucoup moins d'urée et beaucoup plus d'acide hippurique :

Eau	912,01	923,10
Matières extractives solubles dans l'eau	22,48	16,43
— insolubles dans l'alcool	14,21	10,20
Sels solubles dans l'eau	24,42	25,77
Sels insolubles	1,50	2,22
Urée	19,76	10,22
Acide hippurique	3,55	12,00
Mucus	0,07	0,06
	998,01	1000,00

M. Boussingault a fait l'analyse de l'urine d'une vache qui était nourrie avec du regain et des pommes de terre; il y a trouvé :

Urée	18,48
Hippurate de potasse	16,51
Lactate de potasse	17,16
Bicarbonate de potasse	16,12
Carbonate de magnésie	4,74
— de chaux	0,55
Sulfate de potasse	3,60
Chlorure de sodium	1,52
Silice	traces
Eau et matières indéterminées	921,32
	1000,00

Braconnot a analysé l'urine de veau; il y a trouvé beaucoup moins d'urée qu'il n'y en a dans les urines de bœuf et de vache; voici sa composition :

Phosphate ammoniaco-magnésien	0,18
Chlorure de potassium	3,22
Sulfate de potasse	0,44
Matière animale Urée	2,36
Phosphate de fer — de chaux — de potasse Acide organique uni à la potasse Silice Mucus et chlorure de sodium	traces
Eau	993,80
	1000,00

Digitized by Google

M. Bibra a trouvé dans l'urine de chèvre :

Eau	980,07	983,99
Matières extractives solubles dans l'eau	1,00	0,56
— dans l'alcool	4,54	4,00
Sels solubles dans l'eau	0,80	0,40
Urée	3,78	0,76
Acide hippurique	1,25	0,88
Mucus	0,06	0,05
	991,50	990,64

Dans cette urine la quantité d'urée est plus faible encore que dans celle de veau; les sels contenaient 53 pour 100 de carbonate de soude.

L'urine de chameau, analysée par M. Brande, est très-riche en urée; sur 95 parties il a trouvé :

		pour 100
Eau	75	78,7
Phosphate de chaux Sel ammoniac Sulfate de potasse Urate de potasse	6	6,3
Chlorure de sodium	8	8,7
Urée	6	6,3
	95	100,0

M. Chevreul, qui a aussi analysé cette urine, n'y a trouvé ni de phosphates ni d'acide urique, mais il y a constaté une forte proportion d'urée, des carbonates de chaux, de magnésie, de soude et de potasse, de l'hippurate de soude, etc.....

D'après John l'urine de tortue ne contient pas d'urée, mais de l'urate d'ammoniaque.

M. Boussingault a trouvé dans l'urine de porc :

Urée	0,490
Bicarbonate de potasse	1,074
Carbonate de magnésie	0,087
— de chaux	traces
Sulfate de potasse	0,198
Phosphate de potasse	0,102
Lactate alcalin	indéterminé.
Chlorure de sodium	0,128
Silice	0,007
Eau et matières organiques indéterminées	97,914
	100,000

Digitized by Google

L'urine des oiseaux est mélangée avec les excréments; ces deux matières se trouvent réunies dans une cavité qu'on nomme *cloaque*, et ce mélange constitue une matière molle, blanche, qui durcit à l'air, devient verdâtre, et contient principalement de l'urate d'ammoniaque; celle des oiseaux de proie contient de l'urée. M. Girardin a fait l'analyse des excréments de pigeon et de poule; il y a trouvé :

	Pigeon.	Poule.
Matières organiques (débris de plumes, acide urique, urate d'ammoniaque)	18,11	16,20
Phosphate et carbonate de chaux; sels alcalins	2,28	5,24
Gravier et sable siliceux	0,61	5,66
Eau	79,00	72,90
	100,00	100,00

GUANO.

Le guano est une matière animale qui paraît n'être autre chose que les excréments des oiseaux qui couvrent, en bandes innombrables, les îlots, les rochers isolés de la mer du Sud, la côte sud-ouest de l'Afrique : ces dépôts ont quelquefois une épaisseur de vingt mètres.

Cette matière, qui est employée comme engrais en Europe depuis le commencement de ce siècle, était connue des anciens Péruviens, qui plus de mille ans avant l'arrivée des Espagnols s'en servaient aussi pour fumer leurs terres.

Le guano est devenu depuis un objet de commerce très-important pour les besoins de l'agriculture; la composition en est très-variable, selon les lieux d'où il provient : il est blanc ou rouge; le premier est celui que l'on préfère.

C'est à Fourcroy et à Vauquelin qu'on doit les premières analyses de cette substance, qui contient comme principes fertilisants des urate, oxalate, phosphate et carbonate d'ammoniaque, de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, des matières terreuses et de l'eau, dont les proportions varient beaucoup, ce qui influe sur la valeur de cette matière comme engrais. M. Wœlkel a donné l'analyse d'un guano brun-jaunâtre, humide, qui répandait une odeur ammoniacale; il y a trouvé :

Digitized by Google

Urate d'ammoniaque.	9,0
Oxalate d'ammoniaque.	10,6
— de chaux.	7,0
Phosphate d'ammoniaque.	6,0
— ammoniaco-magnésien. . .	2,6
Sulfate de potasse.	5,5
— de soude.	3,8
Chlorhydrate d'ammoniaque.	4,2
Phosphate de chaux.	14,3
Argile et sable.	4,7
Eau, traces d'un sel de fer et matières indéterminées.	32,3
	100,0

CALCULS URINAIRES.

L'urine contient un certain nombre de substances naturellement insolubles ou extrêmement peu solubles dans l'eau, qui peuvent se séparer de l'urine et se déposer dans les reins ou dans la vessie, en produisant soit des graviers, soit des pierres plus ou moins volumineuses; les premiers constituent la gravelle, et les autres forment des calculs : ces derniers ont la surface tantôt lisse, tantôt rugueuse. Quelques-uns de ces calculs présentent un grand nombre d'aspérités, qui leur donnent l'apparence d'une mûre et leur ont fait donner le nom de *calculs muraux*. Il y en a qui acquièrent un volume considérable : dans la collection de la Faculté de médecine de Paris il s'en trouve un qui remplissait la vessie, et sur un de ses côtés l'on voit une sorte de canal par lequel l'urine sécrétée s'écoulait continuellement.

La composition de ces calculs est très-variable ; les plus ordinaires sont formés par l'acide urique, l'urate d'ammoniaque, le phosphate de chaux, le phosphate ammoniaco-magnésien, l'oxalate de chaux.

Les calculs d'acide urique, qui ont la forme de petits rognons, ont la couleur du jaune brun ou du rouge brun; une partie de leur surface est lisse, l'autre couverte d'aspérités; leur cassure est cristalline et quelquefois terreuse. Lorsqu'on scie ces calculs on voit qu'ils sont composés de couches concentriques d'épaisseurs différentes. On reconnaît facilement leur nature en les dissolvant dans l'acide nitrique; on évapore la dissolution, sur laquelle on fait arriver des vapeurs d'ammoniaque, qui produisent une coloration rouge intense.

Digitized by Google

Les calculs d'urate d'ammoniaque sont petits, blancs ou grisâtres; leur cassure est terreuse, comme celle des calculs d'acide urique; ils sont composés de couches concentriques. Quand on chauffe leur poudre avec de la potasse, ils dégagent de l'ammoniaque; si l'on dissout l'urate de potasse produit, et que l'on sature la potasse par un acide, l'acide urique se dépose en poudre blanche, qui lavée et traitée par l'acide nitrique et les vapeurs ammoniacales donne la coloration rouge.

Les calculs composés de phosphates se dissolvent dans les acides nitrique et chlorhydrique; ceux de phosphate de chaux sont unis et d'un brun clair; leur dissolution dans l'acide nitrique traitée par le chlorure double ferrico-ammoniacal donne un précipité de phosphate de fer; du chlorure de calcium reste en dissolution; on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Il est très-rare de trouver des calculs qui soient composés de phosphate de chaux pur; ils sont formés de couches minces concentriques réunies par le mucus de la vessie; leur surface est lisse. Ceux de phosphate ammoniaco-magnésien ont une surface grenue et parsemée de points brillants; quand on les chauffe sur une lame de platine, il se dégage de l'ammoniaque, et si l'on humecte le résidu avec du nitrate de cobalt en continuant à chauffer, la matière fond en un globule rouge : ces calculs sont souvent mélangés de phosphate de chaux; dans ce cas leur surface est lisse.

Les calculs mûraux, qui sont assez fréquents, sont composés d'oxalate de chaux, et sont presque toujours couverts d'aspérités et brunâtres ou quelquefois presque noirs. Il est présumable que cette couleur est due au sang qui provient des vaisseaux de la vessie déchirée par le mouvement de ce calcul, mouvement qui produit de vives douleurs dans cet organe, et cause souvent l'hématurie.

Fourcroy et Vauquelin et M. Boussingault ont analysé des calculs qui contenaient de la silice; celui de M. Boussingault contenait :

Peroxyde de fer. . . .	38,8
Alumine.	23,0
Silice.	17,3
Chaux.	8,0
Eau.	10,9
	98,0

On trouve aussi des calculs produits par des composés organi-

Digitized by Google

ques qui se forment dans la vessie; les uns sont produits par la *cystine,* ou oxyde cystique, dont la formule est $C^6H^6NO^4S^2$; ils sont cristallins, un peu transparents, d'un jaune pâle; Wollaston a découvert ce composé, qui paraît se produire assez fréquemment.

La cystine y est accompagnée d'un peu de mucus; cette substance se dissout dans les acides, et forme de véritables sels, qui n'ont pas été étudiés; elle est blanche, cristalline, demi-transparente, insipide, inodore, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, très-soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique étendus d'eau, et dans l'ammoniaque en brûlant; elle répand une odeur arsénicale; la cystine est composée de :

Carbone.	30,00
Hydrogène.	5,02
Azote.	11,66
Oxygène.	26,66
Soufre.	26,66
	100,00

L'autre espèce de calculs de ce genre est formée par la *xanthine;* souvent ils sont lisses et luisants, quelquefois ils ont l'aspect terreux; ils sont bruns intérieurement; quand on les scie on voit qu'ils sont formés de couches concentriques bien distinctes; ils ressemblent ainsi aux calculs d'acide urique, desquels on peut cependant les distinguer facilement parce qu'ils ne se dissolvent pas dans la potasse et que leur dissolution dans l'acide nitrique devient jaune et non pas rouge par les vapeurs ammoniacales : ces calculs sont rares. On a trouvé aussi la xanthine dans quelques bézoards.

La xanthine, ou oxyde xanthique, est aussi nommée *acide ureux;* sa formule est $C^{10}H^4N^4O^4$. La xanthine est blanche, peu soluble dans l'eau; soluble dans les acides et les alcalis caustiques ou carbonatés : elle est composée de :

Carbone.	39,47
Hydrogène.	2,63
Azote.	36,84
Oxygène.	21,06
	100,00

Digitized by Google

Voici la composition de quelques calculs urinaires humains :

Magnésie	51,00	
Silice	20,00	
Phosphate de fer	21,84	
Carbonate de magnésie	4,00	
Perte	3,16	
	100,00	M. Alemamie.

Acide urique	10	
Urate d'ammoniaque	40	
Phosphate d'ammoniaque	5	
Oxalate de chaux	15	
Matière animale	20	
Eau et perte	10	
	100	Laugier.

	Femme.	Homme.
Albumine	0,500	0,0625
Graisse	0,250	0,0625
Carbonate de chaux	1,250	traces.
Oxalate de chaux	0,750	»
Carbonate de soude	1,037	0,7500
Nitrate de soude	0,125	»
Oxydes de fer et manganèse	0,750	»
Mucus et pertes	0,338	»
Phosphate ammoniaco-magnésien	»	0,2500
	5,000	1,1250
		M. Bley.

Dans un calcul rénal M. Koninck a trouvé :

Phosphate ammoniaco-magnésien	83,673
Phosphate de soude	7,310
Chlorure de sodium	3,162
Chlorhydrate d'ammoniaque	2,644
Silice	0,356
Matière albumineuse	1,120
Matière animale soluble dans l'eau	0,636
Perte	1,099
	100,000

On trouve des calculs urinaires dans presque toutes les classes d'animaux, même dans celle des oiseaux.

Dans la vessie des chats on a trouvé des calculs de phosphate de

Digitized by Google

chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien : ceux qui se rencontrent dans la vessie des chiens contiennent toujours du phosphate de chaux, quelquefois du carbonate et de l'oxalate de chaux, de l'acide urique et même de la cystine ; Lassaigne a trouvé dans un de ces calculs :

Cystine.	97,5
Phosphate et oxalate de chaux. .	2,5
	100,0

Les calculs des herbivores contiennent toujours du phosphate et du carbonate de chaux. Brandes a donné les analyses suivantes :

	Chevaux.			Mouton.	Lapin.
Phosphate de chaux.....	76	45	60	72	39
Carbonate de chaux.....	22	10	40	20	42
Phosphate ammoniaco-magnésien	»	28	»	»	»
Matière animale.....	»	15	»	8	19
Perte.....	2	2	»	»	»
	100	100	100	100	100

Le calcul urinaire d'un cochon ne contenait que $\frac{1}{10}$ de phosphate de chaux ou $\frac{9}{10}$ de carbonate.

Lassaigne a trouvé dans un calcul urinaire de tortue :

Acide urique.	72,4
Ammoniaque.	13,0
Chaux.	1,0
Corps solubles dans l'eau.	13,6
	100,0

Enfin M. Landerer a trouvé dans un calcul urinaire de pélican :

Acide urique et urate d'ammoniaque. . .	81
Phosphate de chaux et de magnésie. . .	3
Carbonate de chaux.	8
Substance jaune soluble dans l'éther. . .	2
Corps amers solubles en partie dans l'eau, en partie dans l'éther.	2
Chlorures.	4
	100

Digitized by Google

URÉE, $C^2H^4N^2O^2$.

L'urée a été découverte en 1773, par Rouelle le jeune, qui ne l'obtint pas pure. C'est seulement en 1799 que Fourcroy et Vauquelin sont parvenus à l'obtenir parfaitement pure. Enfin, M. Wœhler a produit l'urée artificielle en mettant l'acide cyanique en contact avec l'ammoniaque; c'est pourquoi Gerhardt dit qu'on peut la considérer comme du cyanate d'ammonium, qui se formulerait ainsi : NH^4, C^2NO^2; et M. Williamson l'a obtenue en chauffant l'oxamide avec l'oxyde de mercure.

Nous venons de voir que l'urée se trouve dans l'urine de la plupart des animaux; elle cristallise en prismes à 4 pans incolores, striés parallèlement à l'axe, et ressemblant à ceux de nitrate de potasse, dont elle a un peu la saveur fraîche : elle est inodore.

L'urée fond à + 120°, et se décompose à une température un peu plus élevée, en dégageant de l'ammoniaque et du carbonate de cette base, et laisse de l'*amméline*, qui est un isomère de l'urée elle-même; si l'on chauffe un peu fortement, l'amméline se change en acide cyanurique, puis en acide cyanique, qui distille.

L'urée est sans action sur les réactifs colorés; elle est soluble à + 15° dans son poids d'eau, en produisant un abaissement sensible de température; l'alcool n'en dissout que $\frac{1}{5}$ de son poids à la même température; il en dissout son poids à l'ébullition; l'urée, peu soluble dans l'éther, est insoluble dans les essences. Quand on mêle l'urée avec les sels qui contiennent beaucoup d'eau de cristallisation, comme le sulfate de soude, les deux substances étant en poudre, l'urée s'empare de cette eau, et la matière se liquéfie.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution aqueuse d'urée très-étendue d'eau, elle ne se décompose pas; mais quand la dissolution est concentrée, elle se décompose, parce que la température s'élève au-dessus de + 100°; si l'on chauffe l'urée avec de l'eau à la température de + 140°, dans un tube scellé, elle s'empare des équivalents de 4 équivalents d'eau, et se change en carbonate d'ammoniaque.

$$C^2H^4N^2O^2 + 4\,HO = 2\,(NH^3, HO, CO^2).$$

Quand l'urée pure est tenue en fusion pendant un peu de temps à la température de + 170°, il se dégage de l'ammoniaque, il reste une masse pâteuse, qui quand on la dissout dans l'eau bouillante, en y ajoutant de l'acétate de plomb basique, forme un précipité,

Digitized by Google

que l'on sépare en filtrant; au moyen de l'acide sulfhydrique on précipite l'excès de plomb contenu dans la liqueur; on filtre de nouveau, et l'on concentre : on obtient ainsi de petits cristaux grenus d'une substance que l'on nomme *biuret*, laquelle est soluble dans l'eau et l'alcool : ce dernier l'abandonne en lames par le refroidissement. Cette substance est un bicyanate d'ammoniaque.

Le chlore gazeux en passant à travers une dissolution aqueuse d'urée la décompose en acide carbonique et en azote, qui se dégage; il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique, comme l'indique l'équation suivante :

$$C^5 H^4 N^2 O^2 + 6\,Cl = 2\,CO^2 + N^2 + 6\,HCl.$$

Le chlore sec en agissant sur l'urée en fusion a donné à M. Würtz de l'acide cyanurique, de l'acide chlorhydrique, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote :

$$3\,(C^2 H^4 N^2 O^2) + 6\,Cl = C^6 H^3 N^3 O^6 + 5\,HCl + NH^3, HCl + N^2.$$

L'urée se combine avec un certain nombre d'acides, et produit des sels qui ont toujours une réaction acide; mais quand on fait agir les acides concentrés nitreux, ou nitrique contenant de l'acide nitreux sur l'urée, elle est immédiatement décomposée en produisant de l'acide carbonique, de l'azote et de l'eau :

$$C^2 H^4 N^2 O^2 + 2\,NO^3 = 2\,CO^2 + 2\,N + 4\,HO.$$

Les acides nitrique et oxalique donnent dans la dissolution d'urée aqueuse concentrée des précipités qui caractérisent cette substance.

Lorsqu'on fond l'urée avec de la potasse caustique et qu'ensuite on y ajoute de l'acide sulfurique concentré, elle se décompose en acide carbonique et en ammoniaque.

L'acétate de plomb réagit sur la dissolution d'urée : il se forme de l'acétate d'ammoniaque et du carbonate de plomb.

Le nitrate d'oxydule de mercure et le nitrite de mercure se comportent avec l'urée de la même manière que l'acide nitreux.

Le nitrate d'argent en agissant sur une dissolution bouillante d'urée donne du nitrate d'ammoniaque et du cyanate d'argent, qui cristallise :

$$C^2 H^4 N^2 O^2 + AgO, NO^5 = NH^3, HO, NO^5 + AgO, CyO.$$

Lorsque les deux dissolutions sont mêlées à froid, elles donnent de gros cristaux incolores, qui sont composés d'un nitrate double basique d'urée et d'argent qui a pour formule $C^2 H^4 N^2 O^2, AgO, NO^5$.

Digitized by Google

SELS D'URÉE.

L'urée se combine avec certains acides, en se comportant comme un alcaloïde faible, car ces combinaisons ont toujours une réaction acide ; ces sortes de sels sont décomposés par les carbonates alcalins, et si l'on traite ensuite par l'alcool on dissout l'urée, qui n'a subi aucune altération.

NITRATE D'URÉE, $C^2 H^4 N^2 O^2, HO, NO^5$.

Ce sel s'obtient facilement en traitant une dissolution d'urée concentrée par l'acide nitrique : il se précipite en petits cristaux grenus blancs, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, plus solubles dans l'eau bouillante, d'où par le refroidissement il se dépose en prismes ou en écailles brillantes, incolores et transparentes.

Le nitrate d'urée chauffé à + 140° se décompose, en donnant facilement 2 volumes d'acide carbonique et 1 vol. du protoxyde d'azote : il reste un peu d'urée et du nitrate d'ammoniaque, selon Gerhardt; M. Pelouze, qui a analysé ce résidu cristallin lui donne pour formule $C^2 H^3 N^2 O^4$. Le nitrate d'urée se combine avec les nitrates de chaux, de magnésie, d'argent et de mercure; ces sels doubles sont cristallisables. Avec le nitrate de soude on obtient $NaO, C^2 H^4 N^2 O^2, NO^5$, avec celui de chaux $CaO, C^2 H^4 N^2 O^2, NO^5$; avec le nitrate d'argent on obtient la combinaison que nous avons citée plus haut, et un autre produit, dans lequel la quantité d'acide est double et représentée par $C^2 H^4 N^2 O^2, AgO, 2 NO^5$.

CHLORHYDRATE D'URÉE, $C^2 H^4 N^2 O^2, HCl$.

Le chlorhydrate d'urée produit des cristaux blancs radiés quand on laisse refroidir le produit huileux résultant de l'action du gaz chlorhydrique sec sur l'urée, et après avoir chauffé pour chasser l'excès d'acide; pendant la cristallisation il se développe beaucoup de chaleur. Ce sel se décompose quand on le chauffe à + 145° : il donne du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide cyanurique; il attire l'humidité de l'air, et se liquéfie : quand on le traite par l'eau il se décompose.

Digitized by Google

M. Dessaignes a obtenu un sous-chlorhydrate d'urée en ajoutant à 1 équivalent d'acide chlorhydrique 2 équivalents d'urée; la dissolution placée avec de la chaux sous une cloche se concentre, et donne de longs cristaux lamelleux, un peu déliquescents; sa formule est $2\,C^2\,H^4\,N^2\,O^2$, HCl.

Le chlorhydrate d'urée se combine avec le chlorure de sodium et le perchlorure de mercure; ces deux sels doubles sont cristallisables, et sont représentés par les formules $C^2\,H^4\,N^2\,O^2$, Na Cl + 2 HO, $C^2\,H^4\,N^2\,O^2$, 2 Hg Cl.

SULFATE D'URÉE.

Le sulfate d'urée cristallise en grains ou en aiguilles; il a une saveur fraîche et piquante. On ne peut l'obtenir que par double décomposition, en mêlant 100 parties d'oxalate d'urée et 125 de sulfate de chaux cristallisé; on humecte un peu fortement, et l'on chauffe doucement au bain-marie; on traite ensuite le mélange par quatre fois son poids d'alcool pour dissoudre le sulfate d'urée, et l'on filtre pour séparer l'oxalate de chaux : par l'évaporation spontanée, la dissolution dépose le sulfate cristallisé.

OXALATE D'URÉE, $C^2\,H^4\,N^2\,O^2$, HO, $C^2\,O^3$.

L'oxalate d'urée cristallise en prismes déliés, blancs; très-peu soluble dans l'eau froide, il l'est davantage dans l'eau bouillante, mais à peine dans l'alcool. On obtient l'oxalate d'urée en ajoutant l'acide oxalique dissous à une dissolution concentrée d'urée : le sel se précipite en petits grains blancs cristallins.

CYANURATE D'URÉE, $C^2\,H^4\,N^2\,O^2$, $Cy^3\,H^3\,O^6$.

Ce sel cristallise en aiguilles; on l'obtient en faisant bouillir une dissolution d'urée à laquelle on a ajouté de l'acide cyanurique; on filtre, et par le refroidissement le sel cristallise.

L'urée se combine avec quelques oxydes; avec celui de mercure elle donne :

$$C^2\,H^4\,N^2\,O^2,\,2\,HgO.$$
$$C^2\,H^4\,N^2\,O^2,\,3\,HgO.$$
$$C^2\,H^4\,N^2\,O^2,\,4\,HgO.$$

Digitized by Google

et avec celui d'argent :

$$C^2 H^4 N^2 O^2, 3 AgO.$$

L'urée existe à l'état de liberté dans l'urine; pour l'en extraire on évapore l'urine au bain-marie jusqu'à ce qu'elle soit réduite au dixième de son volume : on laisse déposer les sels, ou bien on filtre, et l'on fait chauffer avec du noir animal pour la décolorer; on filtre de nouveau, l'on y ajoute de l'acide nitrique ne contenant pas d'acide nitreux, et on laisse refroidir : le nitrate cristallise par le refroidissement. Les cristaux égouttés sont séchés sur une brique absorbante, puis on les dissout dans l'eau, et l'on fait bouillir avec du noir animal pour les décolorer encore; on filtre, et par le refroidissement le nitrate cristallise; on achève de le purifier en le dissolvant dans l'alcool, qui laisse les sels étrangers. On traite ensuite le nitrate d'urée par les carbonates de potasse, de baryte ou de plomb, on évapore à siccité au bain-marie, et l'on traite par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'urée; la liqueur est filtrée, et l'urée cristallise par le refroidissement.

Berzelius conseille de convertir l'urée brute en oxalate, que l'on décompose par le carbonate de chaux.

Nous avons déjà dit que M. Woehler avait obtenu l'urée artificiellement au moyen de l'acide cyanique et de l'ammoniaque : M. Liebig a rendu ce procédé facile par le moyen suivant : on chauffe au rouge naissant un mélange de 2 parties de ferrocyanure de potassium parfaitement desséché et 1 partie de peroxyde de manganèse : on obtient ainsi du cyanate de potasse; on lessive la matière à froid pour dissoudre le cyanate de potasse, et l'on ajoute à la dissolution 20 parties de sulfate d'ammoniaque; on évapore à siccité au bain-marie, et l'on traite le résidu par l'alcool bouillant; on filtre, et par le refroidissement l'urée cristallise.

Enfin, M. Williamson a obtenu l'urée en chauffant à la lampe, dans un tube, un mélange d'oxamide et d'oxyde de mercure jusqu'à ce que la matière devienne grisâtre; en traitant par l'alcool on dissout l'urée : l'équation suivante montre la réaction, pendant laquelle il se dégage de l'acide carbonique :

$$C^4 H^4 N^2 O^4 + 2 HgO = C^2 H^4 N^2 O^2 + 2 CO^2 + 2 Hg.$$

M. Natanson a obtenu de l'urée en faisant agir l'ammoniaque sèche sur l'oxychlorure de carbone, ou acide chlorocarbonique, et en chauffant à la température de + 180°, dans un tube scellé, un mélange d'ammoniaque liquide et d'éther carbonique.

Digitized by Google

L'urée peut être considérée comme un cyanate d'ammonium, et pourrait être formulée de la manière suivante, NH^4, C^2 N O^2, ou comme un double équivalent d'une ammoniaque que l'on pourrait représenter ainsi, $N^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2\ O^2)\ » \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right.$, qui s'explique facilement par la réaction observée par M. Natanson. Si dans cette réaction on remplace l'acide chlorocarbonique par le sulfure de carbone, on obtient un composé analogue à l'urée, dans lequel les deux équivalents d'oxygène sont remplacés par deux de soufre, composé que l'on peut nommer *urée sulfurée,* dont la formule est $C^2\ H^4\ N^2\ S^2$, ou sulfocyanate d'ammonium, en groupant les éléments de la manière suivante, NH^4, $C^2\ S^2$, ou $N^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2\ S^2)^{2\prime}\ » \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right.$

L'urée est composée de :

Carbone.	20,00
Hydrogène	6,66
Azote.	46,66
Oxygène.	26,68
	100,00

URÉES COMPOSÉES.

Les urées composées représentent l'urée normale dans laquelle un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par des carbures d'hydrogène, qui sont les radicaux des alcools ordinaires, c'est-à-dire le méthyl, l'éthyl, l'amyl, etc... ; ces urées se combinent avec les acides de la même manière que l'urée normale, et, comme elle, sous l'influence de l'eau se décomposent en carbonate d'ammoniaque et en carbonate d'une monoamine primaire.

C'est à M. Chancel qu'est due la découverte de la première urée composée connue, la *phénylurée,* puis le même chimiste a trouvé avec Laurent la *diphénylurée;* mais les travaux de M. Würtz sur ce sujet ont beaucoup augmenté le nombre de ces composés remarquables, et lui ont fait trouver les *méthylurée, éthylurée, amylurée*, etc. (*Comptes rendus*, t. XXVII et t. XXXII, p. 414). Dans ces composés curieux l'un des équivalents d'hydrogène peut être remplacé par le radical de l'un des alcools, et l'autre par le

Digitized by Google

radical d'un autre alcool ; ainsi, une urée peut contenir les radicaux méthyl et éthyl, ce qui produit la *méthyléthylurée*, ou les radicaux amyl et éthyl, ce qui donne l'*amyléthylurée;* lorsque deux des équivalents d'hydrogène sont remplacés par deux équivalents du même radical, on obtient les *diméthylurée, diéthylurée,* etc.

Nous avons vu qu'en faisant réagir l'ammoniaque sur l'acide cyanique on obtenait l'urée normale ; en remplaçant cet alcali par les ammoniaques composées, méthyliaque ou méthylamine, éthyliaque ou éthylamine, on obtient les méthylurée, éthylurée, etc.

On obtient des résultats semblables en faisant réagir les différents éthers cyaniques, comme les cyanates de méthyl, d'éthyl, etc., sur l'ammoniaque. Dans ces deux méthodes les résultats sont identiques ; pour les montrer nous représenterons l'acide cyanique CyO par sa formule réelle C^2 N O.

Acide cyanique, ammoniaque et eau :

$$C^2 H^6 N O, C^2 N O = C^4 H^6 N^2 O^2.$$

Cyanate de méthyl et ammoniaque :

$$C^2 H^3 O, C^2 N O + NH^3 = C^4 H^6 N^2 O^2.$$

En remplaçant l'ammoniaque par les composés qu'on a désignés par les noms de méthylamine, éthylamine, etc., seuls ou associés, on obtient les diméthylurée, méthyléthylurée, etc.

Enfin, si l'on fait agir l'eau sur les éthers cyaniques des différents alcools, on obtient les diméthylurée, diéthylurée, etc.

M. Hoffmann, qui a contribué de son côté à augmenter le nombre de ces urées, est parvenu à obtenir des urées phosphorées, comme il était arrivé à produire les combinaisons qu'il a nommées phosphines ; on doit donc présumer qu'on arrivera de même à en obtenir dans lesquelles l'azote sera entièrement remplacé par le phosphore et même par l'arsenic.

M. Zinin est dernièrement parvenu à former des urées renfermant les radicaux d'acides organiques, en faisant réagir les chlorures de ces radicaux sur l'urée.

MÉTHYLURÉE, $C^4 H^6 N^2 O^2$.

La méthylurée est incolore ; elle cristallise en longs prismes transparents, déliquescents, très-solubles dans l'eau : cette dissolution est

Digitized by Google

sans action sur les papiers réactifs; la méthylurée est soluble dans l'alcool.

La potasse décompose la méthylurée : il se forme de l'acide carbonique, qui se combine avec la potasse, et il se dégage de la méthylamine et de l'ammoniaque.

Lorsque la dissolution aqueuse de méthylurée est très-concentrée, si l'on y ajoute de l'acide nitrique, il se fait un précipité de nitrate de méthylurée, bien moins soluble, et dont la formule est $C^4 H^6 N^2 O^2, HO, NO^5$.

On obtient cet alcaloïde en ajoutant de l'ammoniaque à l'éther méthylcyanique, ou bien en mêlant du cyanate de potasse avec du sulfate de méthylamine; dans ce dernier cas le produit de la réaction est épuisé par l'alcool, qui dissout la méthylurée et laisse du sulfate de potasse.

DIMÉTHYLURÉE, $C^6 H^8 N^2 O^2$.

La diméthylurée cristallise facilement; elle fond à + 97°; elle peut se volatiliser sans décomposition, est inaltérable à l'air, et facilement soluble dans l'eau et l'alcool. La potasse la décompose, en donnant du carbonate de potasse et de la méthylamine.

On peut obtenir la diméthylurée soit en traitant la méthylamine par l'éther méthylcyanique, soit en décomposant cet éther par l'eau.

La diméthylurée est un isomère de l'éthylurée, mais les propriétés de ces deux composés sont différentes.

ÉTHYLURÉE, $C^6 H^8 N^2 O^2$.

L'éthylurée cristallise en beaux prismes un peu striés, incolores, très-solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; chauffée à + 200°, elle se décompose : il se dégage de l'ammoniaque, il se forme plusieurs produits solides : on a vu que la diméthylurée se volatilisait sans décomposition.

Par l'action de la potasse il se dégage de l'ammoniaque et de l'éthylamine; sa dissolution aqueuse concentrée n'est pas précipitée par l'acide nitrique, comme cela arrive avec les dissolutions concentrées d'urée normale et de méthylurée; mais si l'on évapore

Digitized by Google

dans le vide la liqueur contenant un excès d'acide, on obtient le nitrate cristallisé.

La dissolution aqueuse d'éthylurée est décomposée par le chlore : il se forme un produit huileux, pesant, qui se solidifie après un certain temps.

On obtient l'éthylurée en faisant réagir l'éther cyanique sur l'ammoniaque aqueuse, puis en l'évaporant, ou bien en traitant l'éthylamine par des vapeurs d'acide cyanique.

DIÉTHYLURÉE, $C^{10} H^{12} N^2 O^2$.

La diéthylurée est en masse cristalline : on ne l'a pas encore obtenue en cristaux bien réguliers ; elle est soluble dans l'eau et l'alcool ; on l'obtient en traitant l'éthylamine par l'éther cyanique.

La diéthylurée se combine avec l'acide nitrique : si l'on évapore au bain-marie bouillant, le nitrate cristallise en lames rhomboïdales. La formule de ce nitrate est $C^{10} H^{12} N^2 O^2, HO, NO^5$.

ÉTHYLMÉTHYLURÉE, $C^8 H^{10} N^2 O^2$.

L'éthylméthylurée est déliquescente ; on l'obtient en traitant la méthylamine par l'éther cyanique.

TÉTRÉTHYLURÉE, $C^{16} H^{20} N^2 O^2$.

M. Hoffmann a obtenu ce composé en faisant réagir l'acide cyanique sur l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium.

AMYLURÉE, $C^{12} H^{14} N^2 O^2$.

Ce composé s'obtient de la même manière que les précédents, en remplaçant l'éthylamine ou la méthylamine par l'amylamine ; l'amylurée forme avec l'ammoniaque une combinaison qui cristallise et est inaltérable à l'air.

Digitized by Google

ÉTHYLAMYLURÉE, $C^{16} O^{18} N^2 O^2$.

L'éthylamylurée s'obtient en faisant réagir l'éther cyanique sur l'amylamine.

PHÉNYLURÉE, $C^{14} H^8 N^2 O^2$.

La phénylurée est la première substance de ce genre qui ait été obtenue; c'est M. Chancel qui l'a découverte, en traitant la nitrobenzamide par le sulfhydrate d'ammoniaque. Cette substance, qu'on peut aussi nommer *urée anilique*, a encore été désignée par le nom de *carbanilamide;* elle forme de beaux cristaux en prismes aplatis, jaunâtres, transparents, inodores, doués d'une saveur amère et fraîche, qui rappelle celle du nitre. Ces cristaux contiennent deux équivalents d'eau de cristallisation; ils fondent à + 72°, et ne perdent leur eau que vers + 120°. Lorsque la phénylurée a été desséchée, elle ne fond plus qu'à une chaleur supérieure à 100°. Quand on l'expose à une température plus élevée, elle se décompose en laissant un charbon volumineux.

La phénylurée chauffée avec de la chaux potassée donne d'abord de l'ammoniaque, puis il ne se dégage plus que de l'aniline, quelle que soit la température. La réaction présente deux phases :

$$\underbrace{C^{14} H^8 N^2 O^2}_{\text{phénylurée.}} + 2\,KO, HO = KO, HO + NH^3 + \underbrace{KO, C^{14} H^6 N O^4}_{\text{carbanilate de potasse.}}$$

En élevant la température la seconde phase donne :

$$\underbrace{KO, C^{14} H^6 N O^4}_{\text{carbanilate de potasse.}} + KO, HO = \underbrace{C^{12} H^7 N}_{\text{aniline.}} + 2\,(KO, CO^2).$$

La phénylurée traitée par l'acide sulfurique concentré dégage de l'acide carbonique : il se forme de l'acide sulfanilique et du sulfate d'ammoniaque.

La phénylurée se comporte comme un alcaloïde; elle forme avec les acides des sels qui ont toujours une réaction acide.

Le nitrate de phénylurée a pour formule : $C^{14} H^8 N^2 O^2, HO, NO^5$; il est très-peu soluble, il cristallise en petits prismes groupés; la phénylurée forme avec le nitrate d'argent une combinaison qui cristallise en aiguilles groupées quand les dissolutions sont un peu concentrées.

Digitized by Google

La phénylurée produit un chlorhydrate dont la formule est : $C^{14} H^8 N^2 O^2$, HCl, qui cristallise en aiguilles; en se combinant avec le sublimé corrosif elle donne une poudre cristalline. Le chlorhydrate de phénylurée se combine avec le chlorure de platine; ce chloroplatinate donne de beaux prismes orangés, dont la formule est : $C^{14} H^8 N^2 O^2$, HCl, Pt Cl^2.

L'oxalate de phénylurée cristallise confusément en mamelons, qui ont un éclat satiné. On obtient la phénylurée en traitant par le sulfhydrate d'ammoniaque la nitrobenzamide en dissolution aqueuse : la liqueur se trouble par le soufre, qui se sépare; on filtre ou l'on décante au bout de vingt-quatre heures, puis on concentre, et par le refroidissement l'on obtient de beaux cristaux de phénylurée.

DIPHÉNYLURÉE, $C^{26} H^{12} N^2 O^2$.

La diphénylurée, ou *flavine*, cristallise en belles aiguilles incolores, ou d'un jaune pâle; elle est presque insoluble dans l'eau; elle est soluble dans l'alcool et l'éther; chauffée avec de la potasse en fusion, elle donne de l'aniline.

On obtient la diphénylurée en traitant la binitrobenzone par le sulfhydrate d'ammoniaque.

La diphénylurée forme un chlorhydrate très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il cristallise en lames; par la distillation sèche il se décompose : on obtient une petite quantité d'un sublimé blanc pulvérulent et un résidu volumineux de charbon. Ce chlorhydrate forme avec le bichlorure de platine un précipité jaune.

ÉTHYLPHÉNYLURÉE, $C^{18} H^{17} N^2 O^2$.

L'éthylphénylurée s'obtient en ajoutant de l'aniline à de l'éther cyanique : il se dégage beaucoup de chaleur, et par le refroidissement l'éthylphénylurée se prend en une masse cristalline.

La potasse décompose lentement ce composé en acide carbonique, en aniline et en éthylamine.

Digitized by Google

BIURET, $C^4 H^5 N^3 O^4$.

Le biuret a été obtenu par M. Wiedemann en décomposant l'urée; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide sulfurique concentré ; il cristallise. Par la distillation sèche il se décompose en ammoniaque et acide cyanurique.

Le biuret traité par la potasse caustique colore la dissolution de sulfate de cuivre en rouge foncé.

Pour obtenir le biuret on chauffe l'urée à + 160° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; on dissout dans l'eau, et l'on traite par le sous-acétate de plomb; on filtre, et l'on précipite l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique; on filtre, et l'on concentre la dissolution pour faire cristalliser. Le nitrate d'urée donne aussi du biuret par sa décomposition ; il est composé de :

Carbone.	23,30
Hydrogène.	4,85
Azote.	40,77
Oxygène.	31,08
	100,00

URÉE PHOSPHORINE.

En traitant l'éther phénilcyanique par la triéthylphosphine, M. Hofmann a obtenu une urée dans laquelle on trouve un équivalent seulement d'azote et à la place du second un équivalent de phosphore; ce composé a pour formule totale : $C^{22} H^{15} N P O^2$.

En remplaçant l'éther phénylcyanique par l'éther phénylsulfocyanhydrique il a obtenu une autre urée, dans laquelle les deux équivalents d'oxygène sont remplacés par deux de soufre; ce composé a pour formule totale $C^{26} H^{120} N P S^2$.

Ces urées se dédoublent, comme l'urée normale, quand on les soumet à l'action des acides ou des alcalis.

URÉE A RADICAUX D'ACIDES.

Dans cette nouvelle espèce d'urée, l'hydrogène, au lieu d'être remplacé par des radicaux d'alcools, l'est par des radicaux d'acides, tels que l'acétyle, le butyryle, etc. Jusqu'ici M. Zinin, à qui est due cette découverte, n'est parvenu à remplacer qu'un seul équivalent d'hydrogène : on nomme ces corps *acétylurée*, *butyrilurée*, etc.

Digitized by Google

Pour obtenir ces composés on traite l'urée par les chlorures de ces radicaux : l'équation suivante montre la réaction :

$$\underbrace{C^4 H^4 N^2 O^2}_{\text{urée.}} + \underbrace{C^4 H^3 O^2 Cl}_{\text{chlorure d'acétyle.}} = HCl + \underbrace{C^6 H^6 N^2 O^4}_{\text{acétylurée.}}.$$

Avec le chlorure de benzoïle, $C^{14} H^5 O^2, Cl$, on obtient la benzoïlurée, dont la formule est : $C^{16} H^8 N^2 O^4$.

Ces composés sont cristallisables : la chaleur les décompose en acide cyanurique et en amide ; ils ne peuvent pas se combiner avec les acides.

URÉE ÉTHYLÉNIQUE, $C^8 H^{10} N^4 O^4$.

M. Valhard a obtenu dernièrement des urées au moyen des ammoniaques diatomiques (*Comptes rendus*, t. LII, p. 664); l'urée éthylénique a été préparée en traitant le bichlorure d'éthylène diammonium par le cyanate d'argent.

Cette urée cristallise en beaux prismes ; elle est soluble dans l'eau et l'alcool ; elle fond à + 192° ; elle se dissout sans décomposition dans les acides chlorhydrique et nitrique, mais sans former de combinaisons avec eux ; les dissolutions évaporées au bain-marie abandonnent l'urée éthylénique à l'état de pureté.

La potasse en agissant sur ce composé le décompose en fixant de l'eau ; il se forme de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'éthylènediamine.

L'urée éthylénique forme avec le chlorure de platine une combinaison qui cristallise en prismes d'un rouge orangé, dont la formule est :

$$C^8 H^{10} N^4 O^4 HCl, Pt Cl^2 ;$$

et avec le chlorure d'or une autre combinaison, cristallisant en écailles d'un jaune d'or, dont la formule est :

$$C^8 H^{10} N^4 O^4, HCl, Au^2 Cl^3.$$

D'après ces résultats on voit que cette urée, dérivant de 4 molécules d'ammoniaque, a les propriétés d'une seule molécule de cet alcali : c'est un tétramine monacide.

Digitized by Google

URÉE DIÉTHYLÈNEDIÉTHYLIQUE, $C^{16} H^{18} N^4 O^4$.

L'urée diéthylènediéthylique cristallise en aiguilles incolores; elle est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; elle fond à + 124°, en se décomposant en partie; cette urée forme avec le chlorure de platine un composé dont la formule est :

$$C^{16} H^{18} N^4 O^4, HCl, Pt Cl^2,$$

et avec le chlorure d'or une combinaison si instable qu'il a été impossible de l'analyser.

On obtient cette urée en traitant le cyanate d'argent par le dibromure d'éthylènediammoniumdiéthylique; la liqueur séparée du bromure d'argent se prend en masse par le refroidissement; on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu.

Quand on verse goutte à goutte de l'éther cyanique dans l'éthylènediamine anhydre, à chaque goutte il se produit le bruit que fait le fer rouge dans l'eau, tant la réaction est vive; par le refroidissement on obtient une masse cristalline, qu'on purifie en dissolvant dans l'eau ou l'alcool faible, et qui par le refroidissement cristallise en aiguilles fines.

Cette combinaison a la même formule que l'urée précédente, mais ces deux substances sont cependant différentes : celle-ci, difficilement soluble dans l'eau froide, est très-soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool ordinaire et insoluble dans l'alcool absolu; elle fond à + 201° et se solidifie à + 185°; elle est très-stable, et jusqu'ici M. Valhard n'a pu parvenir à la combiner avec le chlorure de platine et avec le chlorure d'or.

L'urée produite par l'éthylènediaminediéthylique et l'acide cyanique traitée par la potasse donne de l'éthylènediaminediéthylique, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, qui sont les produits de la décomposition de l'acide cyanique, tandis que l'urée produite par l'éthylènediamine et l'éther cyanique dans le même cas se dédouble en éthylènediamine, en acide carbonique et en éthylamine, qui sont les dérivés de l'éther cyanique.

C'est donc un nouveau cas d'isomérie.

ACIDE URIQUE, $C^{10} N^4 O^6 + 3 HO$.

Cet acide important a été découvert par Scheele, en 1776 : on le trouve libre et en combinaison avec l'ammoniaque dans les excré-

Digitized by Google

ments des oiseaux, des serpents, des insectes, et principalement dans ceux des vers à soie ; il constitue en grande partie le sédiment jaunâtre qui se dépose des urines de l'homme et des mammifères carnivores, et, comme nous l'avons dit, on le trouve dans certains calculs urinaires de divers animaux. Le guano en contient souvent aussi de grandes quantités.

L'acide urique peut cristalliser en paillettes blanches, légères, douces au toucher, insipides et inodores ; l'eau n'en dissout que $\frac{1}{1150}$ à + 100° ; il est presque insoluble à froid ; il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Il rougit faiblement le papier de tournesol. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud, et forme avec lui une combinaison cristallisable, qui est décomposée par l'eau. L'acide urique se dissout aussi en très-grande quantité dans une dissolution bouillante de borax. On pourrait utiliser cette propriété pour purifier l'acide urique jaune qui vient d'Allemagne.

L'acide urique sec soumis à la distillation en vase clos ne donne pas de produits liquides, mais de l'urée, de l'acide cyanurique, du cyanhydrate et du carbonate d'ammoniaque ainsi qu'une assez grande quantité d'acide cyanhydrique ; il reste dans la cornue un abondant résidu de charbon.

Le gaz chlore sec est sans action à froid sur l'acide urique, mais à chaud il se forme de l'acide cyanique et de l'acide chlorhydrique ; en agissant sur l'acide urique humide il se forme beaucoup d'acide oxalique, de l'alloxane, de l'acide parabanique, etc.

Quand on traite l'acide urique par l'acide nitrique concentré il se dissout avec effervescence ; à froid il se forme de l'alloxane et de l'urée ; si l'on fait bouillir on obtient de l'acide parabanique, qui cristallise par le refroidissement ; la liqueur résultant de cette réaction étant évaporée donne une belle couleur pourpre quand on y ajoute de l'ammoniaque ; cette coloration, qui est très-sensible, sert à reconnaître la présence de l'acide urique dans les calculs urinaires ; elle est due à la production d'un composé qu'on nomme *murexide*.

L'acide urique traité par une dissolution bouillante de potasse caustique donne selon M. Staedeler un nouvel acide, auquel il a donné le nom d'acide *uroxanique* et la formule $C^{10} H^{10} N^4 O^{12}$. Cet acide, peu soluble dans l'eau froide, est cristallisable ; l'eau bouillante le décompose ; il forme des sels cristallisables avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la baryte et le plomb. Le sel d'argent est en flocons blancs, qui se réduisent par l'ébullition.

Digitized by Google

Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide urique se décompose avec dégagement d'ammoniaque, et forme des carbonate et cyanate de potasse et du cyanure de potassium.

L'acide urique mêlé avec du bioxyde de plomb et mis en bouillie avec de l'eau, puis chauffé jusqu'à l'ébullition, dégage beaucoup d'acide carbonique; la matière devient blanche, il se forme de l'oxalate de plomb, et la liqueur filtrée contient de l'*allantoïne* et de l'urée.

On extrait l'acide urique des excréments de serpent, du guano et des calculs urinaires; jadis on l'extrayait exclusivement de ceux d'oiseau : pour le retirer de ces matières, on les réduit en poudre, on les fait bouillir avec une lessive de potasse ou de soude caustique composée de 1 partie d'alcali et de 12 à 15 d'eau, on maintient l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, on remplace l'eau qui s'évapore pendant l'ébullition, on filtre la liqueur bouillante et on y ajoute de l'acide chlorhydrique : l'acide urique se dépose en flocons, qui se changent peu à peu en paillettes brillantes.

MM. Bœttger et Landerer traitent les fientes de pigeon et de poule ainsi que les dépôts de l'urine humaine par une dissolution de borax de préférence à une lessive alcaline, cette dernière se chargeant d'une très-grande quantité de matières animales.

Lorsque l'acide urique obtenu par ces procédés est coloré, on le dissout à plusieurs reprises dans des lessives alcalines pour le précipiter par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il soit blanc.

Il est quelquefois nécessaire de doser l'acide urique contenu dans l'urine; il faut s'assurer d'abord de l'absence ou de la présence de l'albumine. Quand il n'y a pas d'albumine, on peut traiter par l'acide chlorhydrique; autrement, il faut se servir d'acide acétique ou phosphorique; on laisse reposer, et l'on recueille le dépot sur un filtre taré; la perte résultant de la faible solubilité de l'acide urique est insensible, car elle se trouve compensée par la précipitation d'un peu de matières colorantes; mais si l'urine contient de la bile, la perte peut être de $2\frac{1}{2}$ millièmes.

URATES.

L'acide urique est bibasique. La formule générale des urates neutres est $(MO)^2\ C^{10}\ H^2\ N^4\ O^6$ et celle des urates acides $MO, HO, C^{10}\ H^2\ N^4\ H^4$.

Digitized by Google

L'urate neutre de potasse cristallise en aiguilles fines, brillantes, blanches, anhydres, déliquescentes, très-solubles dans l'eau; sa saveur est fortement alcaline; quand on fait bouillir longtemps sa dissolution, il se décompose; il fond à + 130°; sa dissolution absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air, et forme de l'urate acide, qui se dépose. L'urate de potasse est insoluble dans l'alcool.

L'urate acide de potasse est blanc, très-peu soluble dans l'eau froide, qui n'en dissout que $\frac{1}{800}$ de son poids à + 15°, mais dix fois soluble plus dans l'eau bouillante : sa dissolution est neutre aux papiers réactifs. On obtient facilement ce sel acide, en faisant passer un courant de gaz acide carbonique dans la dissolution d'urate neutre, d'où il se dépose en petits mamelons.

Les urates de soude sont moins solubles que leurs correspondants de potasse; tous les deux cristallisent en mamelons; ils ont d'ailleurs les mêmes propriétés.

L'urate acide d'ammoniaque est le seul que l'on connaisse; il peut cristalliser en fines aiguilles; l'eau n'en dissout que des traces à + 15°: il faut 1608 parties d'eau pour 1 de ce sel. On l'obtient en versant de l'ammoniaque sur de l'acide urique : la température s'élève, et la matière forme une gelée qui par la dessiccation devient blanche; elle est amorphe, mais quand on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution bouillante d'acide urique le sel se dépose en aiguilles par le refroidissement.

Les urates de baryte, de strontiane et de chaux sont à peine solubles; on connaît les urates neutres et acides de ces bases.

L'urate de plomb est insoluble dans l'eau et l'alcool; on peut le chauffer à + 160° sans qu'il se décompose.

L'urate d'argent s'obtient sous la forme d'un précipité blanc gélatineux, qui se réduit en peu de temps.

ACIDE CYANURIQUE, $Cy^3 H^3 O^6, 4 HO$.

L'acide cyanurique est un polymère de l'acide cyanique, et un produit de la décomposition de l'urée ou de l'acide urique : il cristallise en prismes rhomboïdaux, contenant 4 équivalents, ou 21,6 pour 100 d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à l'air; il est incolore, inodore; sa saveur est faiblement acide; il rougit un peu la teinture de tournesol; à la distillation sèche il se change en acide

Digitized by Google

cyanique; 100 parties d'eau froide en dissolvent 2,5 à la température ordinaire; il est beaucoup plus soluble à chaud; une dissolution saturée à l'ébullition dans les acides nitrique ou chlorhydrique le laisse déposer en octaèdres obtus à base carrée, qui sont anhydres; si on le fait bouillir longtemps avec ces acides, il se change en acide cyanique.

L'acide cyanurique saturé avec de l'ammoniaque donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'acide nitrique. Dans une dissolution de cuivre ammoniacal, il produit un précipité violet insoluble dans l'eau froide.

L'acide cyanurique a été découvert par Scheele, qui l'obtint en distillant l'acide urique; il lui avait donné le nom d'acide *pyroürique*. On l'obtient plus facilement par diverses réactions sur l'urée. M. Wurtz l'obtient au moyen d'un courant de gaz chlore sec sur l'urée en fusion : la réaction donne de l'acide cyanurique, de l'acide chlorhydrique, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote, qui se dégage. On traite par l'eau froide, qui dissout le sel ammoniac, puis on dissout l'acide cyanurique dans l'eau bouillante pour le faire cristalliser.

M. de Vry l'obtient en chauffant au bain d'huile à + 145° de l'urée réduite en poudre sur laquelle il fait passer du gaz chlorhydrique; la réaction fait monter la température à + 200° : il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque. Quand l'opération est terminée, on dissout le résidu dans l'eau bouillante. Par le refroidissement on obtient de l'acide cyanurique incolore en beaux cristaux.

Lorsqu'en faisant cette opération on élève la température à + 320°, on obtient de la *cyamélide*, ou acide cyanurique insoluble, en traitant le résidu par l'eau.

M. Woehler chauffe l'urée à une température supérieure à celle de son point de fusion, jusqu'à ce qu'elle soit réduite en une poudre grisâtre; il la dissout alors dans l'acide sulfurique concentré, puis il ajoute peu à peu de l'acide nitrique jusqu'à ce que la dissolution soit décolorée, enfin il y ajoute de l'eau, et par le refroidissement l'acide cyanurique se dépose.

On obtient aussi l'acide cyanurique en dissolvant la mélamine ou l'amméline dans l'acide sulfurique à une température voisine de l'ébullition; on chauffe jusqu'à ce que l'ammoniaque n'y produise plus de précipité, on concentre jusqu'à ce que la liqueur cristallise : l'eau mère contient du sulfate d'ammoniaque.

Digitized by Google

CYANURATES.

L'acide cyanurique est tribasique, et donne, comme l'acide phosphorique ordinaire, trois sortes de sels, qui ont pour formules :

Sels acides à 2 équivalents d'eau basique. . $(CyO)^3$, MO, 2 HO.
Sels à 1 équivalent d'eau basique. . . . . $(CyO)^3$, 2 Mo_1 HO.
Sels à 3 équivalents d'oxydes métalliques. . $(CyO)^3$, 3 MO.

Les cyanurates sont généralement insolubles ; ceux qui sont à bases alcalines sont eux-mêmes peu solubles, si ce n'est celui de soude : celui de cuprammonium, qui est d'une belle couleur violette, est complétement insoluble dans l'eau. L'acide cyanurique forme des sels doubles d'argent et d'ammoniaque ou de potasse ou de plomb.

ACIDE CYANILIQUE.

M. Liebig a découvert cet acide ; il est cristallisable en feuillets ou en prismes rhomboïdaux obliques, efflorescents ; il a la même composition et les mêmes propriétés que l'acide cyanurique et contient la même proportion d'eau de cristallisation, mais est plus soluble dans l'eau. Cet acide se transforme très-facilement en acide cyanurique ; pour cela il suffit de le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré et d'ajouter ensuite de l'eau à cette dissolution pour précipiter l'acide cyanurique produit.

M. Liebig obtient cet acide en faisant bouillir l'hydromellon avec de l'acide nitrique : par le refroidissement l'acide cyanilique cristallise.

CYAMÉLIDE.

Nous avons vu que lorsqu'on prépare l'acide cyanurique par le procédé de M. de Vry, si l'on élève la température jusqu'à + 325° le produit qu'on obtient n'est pas de l'acide cyanurique, mais un isomère qu'on nomme cyamélide et qu'on peut considérer comme une modification insoluble de l'acide cyanurique.

La cyamélide est blanche, insipide, inodore ; elle est insoluble à chaud et à froid dans l'eau, l'alcool, l'éther et dans les acides étendus : à la distillation sèche elle donne des vapeurs d'acide cyanique ; les acides nitrique ou chlorhydrique ne l'altèrent pas à l'ébullition ; l'acide sulfurique concentré la décompose à chaud : il se dégage de l'acide carbonique, et il reste du sulfate d'ammoniaque. La cya-

Digitized by Google

mélide se dissout dans la potasse : en évaporant la dissolution il se dégage un peu d'ammoniaque, et il reste du cyanurate de potasse ; elle est soluble dans l'ammoniaque. La cyamélide se produit aussi quand on traite le cyanate de potasse par les acides sulfurique ou nitrique et chlorhydrique fumants, l'acide acétique concentré ou les acides oxalique ou tartrique cristallisés.

ALLOXANE, $C^8 H^4 N^2 O^{10}$ ou $C^8 H^2 N^2 O^8, 2 HO$.

L'acide urique traité par certains corps oxydants donne plusieurs produits particuliers. L'alloxane est de ce nombre, et avait été décrite en 1817 par Brugnatelli sous le nom d'*acide érythrique*.

L'alloxane cristallise dans l'eau de deux manières, selon que ces cristaux se forment dans une dissolution saturée à chaud ou dans une dissolution chaude non saturée; les premiers sont des prismes volumineux, qui contiennent 8 équivalents d'eau, et sont efflorescents; les autres sont des octaèdres, et n'ont que 2 équivalents d'eau; l'acide sulfhydrique transforme l'alloxane en *alloxantine*:

$$\underbrace{(C^8 H^2 N^2 O^8)}_{\text{alloxane.}} + 2 HS = \underbrace{C^{16} H^4 N^4 O^{14}}_{\text{alloxantine.}} + 2 HO + 2 S.$$

Si l'on fait passer un excès d'acide sulfhydrique, on obtient de l'acide *dialurique* :

$$\underbrace{C^8 H^2 N^2 O^8}_{\text{alloxane.}} + 2 H S = \underbrace{C^8 H^4 N^2 O^8}_{\text{ac. dialurique.}} + 2 S.$$

L'acide nitrique change l'alloxane en acide *parabanique*.

$$\underbrace{C^8 H^2 N^2 O^8}_{\text{alloxane.}} + O^2 = \underbrace{C^6 H^2 N^2 O^6}_{\text{ac. parabanique.}} + 2 CO^2.$$

La dissolution d'alloxane rougit la teinture de tournesol ; cependant elle ne décompose pas les carbonates ; traitée par les alcalis caustiques ou les bases alcalinoterreuses, elle se change en acide alloxanique.

L'ammoniaque transforme l'alloxane en acide *mycomélique*.

$$\underbrace{C^8 H^2 N^2 O^8}_{\text{alloxane.}} + 2NH^3 = \underbrace{C^8 H^4 N^4 O^4}_{\text{ac. mycomélique.}} + 4 HO.$$

Digitized by Google

La dissolution d'alloxane chauffée doucement avec du bioxyde de plomb dégage de l'acide carbonique pur; quand la réaction est terminée, la matière forme une bouillie blanche, composée d'oxalate et d'un peu de carbonate de plomb; la liqueur contient de l'urée : l'équation suivante traduit la réaction :

$$\underbrace{C^8 H^2 N^2 O^8}_{\text{alloxane.}} + 2\,Pb\,O^2 + 2\,HO = \underbrace{C^2 H^4 N^2 O^2}_{\text{urée.}} + \underbrace{C^4 O^6, 2\,Pb\,O}_{\text{oxalate de plomb.}} + 2\,CO^2.$$

Lorsqu'on fait réagir simultanément l'ammoniaque et l'acide sulfureux sur l'alloxane, on obtient de l'acide *thionurique* :

$$\underbrace{C^8 H^2 N^2 O^8}_{\text{alloxane.}} + NH^3 + 2\,SO^2 = \underbrace{C^8 H^5 N^3 S^2 O^{12}}_{\text{acide thionurique.}}.$$

On obtient l'alloxane en traitant l'acide urique par l'acide nitrique ; l'opération se fait de la manière suivante : dans des verres ou dans des capsules on introduit de l'acide nitrique incolore d'une densité de 1,6; dans chaque vase il ne faut pas mettre au delà de 75 grammes d'acide nitrique, qui suffisent pour transformer 1,200 grammes d'acide urique sec, que l'on n'ajoute que successivement et par très-petites quantités ; il se produit une vive effervescence à chaque fois, et l'on est obligé de refroidir pour empêcher que la réaction ne soit trop violente; lorsque l'acide urique est entièrement transformé, on dépose dans un endroit frais, et le lendemain on trouve l'alloxane cristallisée et anhydre ; on dissout ces cristaux dans l'eau à + 60°, et l'on filtre : par le refroidissement on obtient de gros cristaux d'alloxane hydratée ; on peut en obtenir de nouveaux en évaporant l'eau mère.

M. Schlieper recommande de réunir dans une capsule 124 grammes d'acide urique avec 260 grammes d'acide chlorhydrique, que l'on étend d'un peu d'eau ; on y introduit ensuite par petites parties 31 grammes de chlorate de potasse en poudre fine; et l'on agite sans interruption : le mélange s'échauffe, et devient enfin tout à fait liquide ; la réaction s'opère sans dégagement de gaz : il ne se forme que de l'alloxane et de l'urée. Si l'opération est bien conduite, il ne se dégage pas de chlore. Quand elle est achevée, on étend la liqueur de deux fois son volume d'eau froide : au bout de trois heures l'acide urique non transformé est déposé ; on décante, et l'on traite le résidu d'acide urique de la même manière au moyen

Digitized by Google

d'un peu d'acide chlorhydrique et de 7 grammes de chlorate de potasse, après avoir chauffé l'acide à + 50°.

L'alloxane est composée de :

Carbone.	30,0
Hydrogène.	2,5
Azote.	17,5
Oxygène.	50,0
	100,0

ALLOXANTINE, $C^{16} H^4 N^4 O^{14}$, 6 HO.

L'alloxantine cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, ordinairement jaunâtres, transparents, durs, qui contiennent 6 équivalents d'eau de cristallisation, ou 15,4 pour 100, et ne perdent cette eau qu'à une température supérieure à + 100°. L'alloxantine est très-peu soluble dans l'eau froide, elle l'est davantage dans l'eau bouillante; sa dissolution rougit le tournesol, et ne peut pas cependant se combiner avec les bases : lorsqu'on mêle sa dissolution avec de l'eau de baryte on obtient un précipité violet, qui devient blanc, et que l'ébullition fait disparaître; la dissolution chaude d'alloxantine est colorée en pourpre par l'ammoniaque, qui détermine la formation d'un purpurate, mais cette couleur disparaît si l'on fait bouillir. Quand on dissout l'alloxantine à froid dans l'ammoniaque faible, et quand on fait évaporer à une douce chaleur en renouvelant l'ammoniaque à plusieurs reprises, on obtient de l'oxalurate d'ammoniaque.

L'alloxantine traitée par les corps oxydants, tels que l'acide nitrique ou le nitrate d'argent, reproduit l'alloxane.

Si l'on mêle des dissolutions d'alloxantine et de chlorhydrate d'ammoniaque, il se forme de l'uramile et de l'alloxane.

L'alloxantine se produit toutes les fois que l'on traite l'alloxane par des agents désoxydants; on l'obtient facilement en faisant passer dans la dissolution d'alloxane un courant d'acide sulfhydrique en faible excès, autrement on obtiendrait de l'acide dialurique.

On peut aussi traiter la dissolution d'alloxane par une lame de zinc, après y avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique; enfin, on obtient aussi l'alloxantine au moyen du protochlorure d'étain : elle est composée de :

Digitized by Google

Carbone.	29,81
Hydrogène.	3,10
Azote.	17,39
Oxygène.	49,70
	100,00

ACIDE ALLOXANIQUE, $C^8 H^4 N^2 O^{10}$.

L'acide alloxanique n'a été obtenu ni cristallisé ni cristallin; il est sous la forme d'une masse gluante, visqueuse, très-soluble dans l'eau, dans l'alcool, et même dans l'alcool absolu; il est moins soluble dans l'éther. Sa dissolution aqueuse rougit fortement la teinture de tournesol; elle décompose les carbonates, et dégage de l'hydrogène quand on y met une lame de zinc.

Lorsqu'on fait bouillir longtemps la dissolution aqueuse de cet acide, il se dégage de l'acide carbonique en grande quantité; si l'on étend d'eau la dissolution réduite à consistance sirupeuse, une partie seulement se dissout; l'acide alloxanique en se décomposant a produit de l'acide *leucoturique*, qui est insoluble dans l'eau, et une substance très-soluble que M. Schlieper nomme *difluan* ou *difluane*.

L'acide alloxanique traité par l'acide nitrique dégage de l'acide carbonique, et il se forme de l'acide parabanique.

Nous avons vu en parlant de l'alloxane qu'elle se change en acide alloxanique quand on la traite à froid par les alcalis; c'est de la baryte que l'on se sert de préférence pour obtenir cet acide. Le sel une fois formé est décomposé par l'acide sulfurique; on filtre pour séparer le sulfate de baryte. Il ne faut pas chauffer le mélange d'alloxane et de baryte, parce qu'il s'opérerait un dédoublement de l'acide alloxanique en acide carbonique et en un nouvel acide, qu'on nomme *mésoxalique*. L'acide alloxanique est composé de :

Oxygène.	33,80
Hydrogène. . . .	1,40
Azote.	19,71
Oxygène.	45,09
	100,00

ALLOXANATES.

L'acide alloxanique est bibasique; les sels neutres ont pour formule $C^8 H^2 N^2 O^8$, 2 MO, et les sels acides, $C^8 H^2 N^2 O^8$, MO, HO.

Digitized by Google

Les alloxanates sont généralement solubles, les alloxanates neutres de quelques métaux sont insolubles.

L'alloxanate neutre de potasse s'obtient en traitant une dissolution concentrée d'alloxane par une dissolution concentrée de potasse caustique ; on ajoute ensuite de l'alcool jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler ; on l'abandonne alors à elle-même, et il se dépose peu à peu des cristaux transparents et durs d'alloxanate, qui contiennent 6 équivalents d'eau ; ces cristaux, très-solubles dans l'eau, sont neutres, et sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Si dans cette opération on met un excès d'alloxane, la poudre cristalline que l'on obtient est le sel acide, qui est peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool ; sa dissolution a une forte réaction acide.

L'alloxanate de soude est déliquescent. L'alloxanate neutre d'ammoniaque est très-peu stable ; il perd la moitié de sa base, et se change en alloxanate acide, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool : à la distillation sèche, il donne du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'oxamide et de l'urée. On l'obtient en saturant l'acide alloxanique par l'ammoniaque.

L'alloxanate de baryte forme une poudre cristalline ; les cristaux perdent 20 pour 100 d'eau de cristallisation quand on les chauffe à + 100°. Pour obtenir ce composé on fait une dissolution d'alloxane saturée à froid, dont on prend 2 volumes ; on y ajoute une dissolution de chlorure de baryum, saturée aussi à froid, dont on prend 3 volumes, et l'on chauffe à + 60° environ ; on y verse alors peu à peu une dissolution de potasse caustique, en agitant sans interruption ; il se forme un précipité blanc, qui se redissout tant que l'on n'a pas mis assez de potasse ; dès qu'il ne se redissout plus on cesse d'ajouter de la lessive ; le liquide se prend bientôt en une masse, d'où se sépare l'alloxanate neutre de baryte, en poudre cristalline.

L'alloxanate acide se forme quand on traite le sel neutre par l'acide sulfurique pour obtenir l'acide alloxanique ; il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sel neutre, et il est assez soluble dans l'alcool.

L'alloxanate de strontiane se prépare comme celui de baryte. Le sel neutre de chaux est un peu soluble : il forme un précipité gélatineux ; le sel acide produit des cristaux transparents, qui contiennent 5 équivalents d'eau de cristallisation.

L'alloxanate neutre de plomb est insoluble ; le sel acide est so-

Digitized by Google

luble : il cristallise en aiguilles ; celui d'argent est insoluble, blanc : il se colore en jaune par l'ébullition.

ACIDE DIALURIQUE, $C^8 H^4 N^2 O^8$.

L'acide dialurique cristallise en longnes aiguilles incolores ; sa saveur est un peu aigre ; il est assez soluble dans l'eau : les cristaux rougissent au contact de l'air, et se changent peu à peu en alloxantine, en absorbant 2 équivalents d'oxygène ; il se produit 4 équivalents d'eau.

On obtient l'acide dialurique en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution bouillante d'alloxantine ; il se dépose du soufre, la liqueur devient acide, on filtre et l'on sature avec le carbonate par l'ammoniaque : par le refroidissement on obtient des aiguilles soyeuses de dialurate d'ammoniaque. C'est ce sel qui sert à obtenir l'acide : on le dissout à chaud, on sature l'ammoniaque avec de l'acide chlorhydrique un peu étendu d'eau : par le refroidissement l'acide dialurique cristallise ; il est composé de :

Carbone.	37,50
Hydrogène.	3,12
Azote.	9,37
Oxygène.	50,01
	100,00

Les dialurates sont généralement jaunâtres ; celui de potasse est un peu soluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante : il s'obtient en traitant une dissolution d'alloxane par le cyanure de potassium : le dialurate se dépose, sous la forme d'un précipité cristallin jaune citron ; on le décolore en le dissolvant dans une lessive faible de potasse caustique et en saturant ensuite la potasse par de l'acide acétique : le dialurate se dépose sous la forme d'un précipité blanc caillebotté.

Le dialurate d'ammoniaque cristallise en aiguilles, qui deviennent rosées à l'air et d'un rouge de sang quand on les dessèche.

Presque tous les autres dialurates, qui sont à peine solubles, peuvent s'obtenir par double décomposition ; ils se colorent en violet par la dessiccation : celui d'argent se réduit promptement.

Digitized by Google

ACIDE MÉSOXALIQUE, $C^6 H^2 O^{10}$ ou $C^6 O^8$, 2 HO.

L'acide mésoxalique est cristallisable, soluble dans l'eau; il a une saveur très-acide, et rougit fortement la teinture de tournesol. L'acide mésoxalique est bibasique; pour l'obtenir on ajoute goutte à goutte une dissolution bouillante d'acétate de plomb à une dissolution d'alloxane; il se fait un précipité de mésoxalate de plomb, et la liqueur retient de l'urée : le précipité lavé est décomposé par l'acide sulfhydrique.

En faisant bouillir une dissolution d'alloxanate de baryte, on obtient du carbonate et du mésoxalate de baryte; on filtre, et l'on décompose la dissolution de mésoxalate par l'acide sulfurique. L'acide mésoxalique hydraté est composé de :

Carbone.	26,47
Hydrogène.	47,06
Oxygène.	26,47
	100,00

ACIDE PARABANIQUE, $C^6 H^2 N^2 O^6$ ou $C^6 N^2 O^4$, 2 HO.

L'acide parabanique cristallise en prismes hexaèdres incolores, transparents; sa saveur est très-acide; il est très-soluble dans l'eau : les cristaux ne s'effleurissent pas, même quand on les chauffe; à + 100° les cristaux se colorent en rouge; cet acide est fusible. En élevant un peu plus la température après sa fusion, il se sublime en partie; le reste se décompose.

L'acide parabanique précipite le nitrate d'argent en blanc; l'ammoniaque transforme en acide oxalurique l'acide parabanique en dissolution dans l'eau; l'aniline le transforme en oxaluranilide.

ACIDE OXALURIQUE.

On obtient l'acide oxalurique sous la forme de grains cristallins d'un beau blanc; il a une forte saveur acide, et rougit la teinture de tournesol; quand on fait bouillir sa dissolution aqueuse. il se dédouble en acide oxalique et en urée, en absorbant deux équivalents d'eau.

$$C^6 H^4 N^2 O^8 + 2 HO = C^4 H^2 O^8 + C^2 H^4 N^2 O^2.$$

Digitized by Google

On obtient l'acide oxalurique en décomposant par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique une dissolution d'oxalurate d'ammoniaque saturée bouillante : l'acide oxalurique se dépose sous la forme d'un précipité cristallin. On vient de voir que l'oxalurate d'ammoniaque se produisait en traitant l'acide parabanique par l'ammoniaque.

OXALURANILIDE, $C^{18} H^{8} N^{3} O^{6}$.

L'oxaluranilide est en poudre cristalline blanche, un peu nacrée; elle est insipide et inodore, insoluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'alcool bouillant. L'oxaluranilide est fusible; à une température élevée elle se décompose, en donnant des vapeurs très-âcres et de l'acide cyanhydrique; chauffée avec de la potasse, elle donne de l'aniline et de l'ammoniaque. Laurent et Gerhardt l'ont obtenue en chauffant doucement un mélange de cristaux d'acide parabanique réduits en poudre fine et d'aniline sèche ou en ajoutant de l'aniline à une dissolution bouillante d'acide parabanique.

ACIDE THIONURIQUE, $C^{8} H^{5} N^{3} S^{2} O^{12}$.

L'acide thionurique cristallise en fines aiguilles, blanches, inaltérables à l'air, d'une saveur acide; il rougit la teinture de tournesol; il est très-soluble dans l'eau : par l'ébullition cette dissolution se dédouble en acide sulfurique et uramile ou murexane.

L'acide thionurique se forme en faisant agir sur l'alloxane l'ammoniaque et l'acide sulfureux : on fait bouillir pendant quelque temps, et par le refroidissement il se dépose des lames brillantes de thionurate d'ammoniaque. Ce sel dissous et traité par l'acétate de plomb produit du thionurate de plomb, qu'on lave pour le décomposer par l'acide sulfhydrique; la liqueur filtrée, puis évaporée à une douce chaleur, donne l'acide.

Les thionurates alcalins sont solubles; l'ammoniaque donne un sel neutre et un sel acide, les autres sont peu solubles ou insolubles.

Digitized by Google

ACIDE MICOMÉLIQUE ou MICOMÉLINIQUE, $C^8 H^4 N^4 O^4$.

L'acide micomélique est sous la forme d'une poudre jaune légère, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante : sa dissolution rougit le tournesol ; il forme des sels colorés en jaune, qui ne sont pas cristallisables.

On obtient cet acide en chauffant doucement un mélange d'alloxane et d'ammoniaque ; la liqueur devient jaune, et par le refroidissement elle se prend en une gelée jaune transparente ; on égoutte cette gelée, on la dissout dans l'eau et l'on y ajoute de l'acide sulfurique étendu d'eau, qui donne un précipité gélatineux transparent d'acide micomélique ; on le lave à froid, et on le dessèche lentement.

ACIDE LEUCOTURIQUE.

L'acide leucoturique est une poudre blanche cristalline, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante ; cet acide n'est pas altéré par l'acide nitrique d'une densité de 1,4 ; il se dissout dans les alcalis, les acides le précipitent ; de ces dissolutions il forme avec l'ammoniaque un sel cristallisable, qui donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc : ce précipité se colore rapidement en brun.

On obtient l'acide leucoturique en traitant l'acide alloxanique par l'eau bouillante ; en même temps il se forme de la difluane. Cette dernière reste en dissolution après le refroidissement, tandis que l'acide leucoturique se précipite : on le sépare en filtrant, puis on le lave à l'eau froide. M. Schlieper l'a analysé ; il est composé de :

Carbone.	31,15
Hydrogène. . .	2,80
Azote.	24.51
Oxygène. . . .	41,54
	100,00

DIFLUANE.

La difluane ne cristallise pas ; elle est déliquescente, soluble en toutes proportions dans l'eau : la dissolution a une faible réaction acide ; elle est insoluble dans l'alcool, qui la précipite de sa dissolution aqueuse sous la forme de flocons ; lavés avec de l'alcool puis séchés, ces flocons laissent une poudre blanche. M. Schlieper y a trouvé :

Digitized by Google

Carbone.	32,69
Hydrogène. . .	3,89
Azote.	25,70
Oxygène. . . .	37,72
	100,00

URAMILE ou DIALURAMILE, $C^8 H^6 N^3 O^6$.

L'uramile a été confondue pendant quelque temps avec la murexane; MM. Liebig et Woehler ont montré que c'étaient deux composés distincts. L'uramile cristallise en houpes soyeuses, dures, incolores, qui deviennent roses sous l'influence de l'ammoniaque : elle est soluble dans l'eau et dans les alcalis; sa dissolution dans l'ammoniaque prend une belle couleur rouge cramoisi par l'ébullition, et donne des aiguilles vertes qui sont de la *murexide*. L'uramile se dissout dans l'acide sulfurique concentré à froid; l'eau la précipite de cette dissolution sans altération. L'acide nitrique concentré attaque l'uramile : il se dégage des vapeurs nitreuses, il se produit de l'alloxane et du nitrate d'ammoniaque. Les oxydes de mercure et d'argent ajoutés à une dissolution bouillante d'uramile la changent de même en murexide ; s'il y a un excès de ces oxydes, ce produit se décompose, la couleur disparaît, et il se forme de l'alloxanate d'ammoniaque.

La potasse caustique en dissolution étendue saturée d'uramile dégage de l'ammoniaque; la liqueur devient jaunâtre, puis en absorbant l'oxygène de l'air elle se colore en pourpre et se change en purpurate de potasse.

On obtient l'uramile en faisant bouillir la dissolution d'acide thionurique, qui produit de l'acide sulfurique et de l'uramile.

MM. Liebig et Woehler ont trouvé dans l'uramile :

Carbone.	33,29
Hydrogène.	3,77
Azote.	28,91
Oxygène.	34,03
	100,00

ACIDE URAMILIQUE.

M. Gregory a obtenu cet acide en ajoutant de l'acide sulfurique à du thianurate d'ammoniaque; la température s'élève au moment

Digitized by Google

du mélange, et au bout de quelque temps il se forme des cristaux en prismes à quatre pans incolores, qui sont ce nouvel acide, auquel il donne pour formule : $C^{16} H^{10} N^5 O^{15}$.

ACIDE PURPURIQUE, $C^{16} H^5 N^5 O^{12}$.

L'acide purpurique n'a pas été isolé, on ne le connaît qu'à l'état de combinaison; on obtient directement le purpurate d'ammoniaque, qui est connu sous le nom de *murexide*, et qui sert à obtenir tous les autres.

MUREXIDE, $C^{16} H^8 N^6 O^{12}$ 2 HO.

La murexide cristallise en prismes à quatre pans, qui ont par réflexion une couleur d'un vert doré superbe, comme les élitres de scarabées, et par transparence paraissent d'un rouge grenat. Ces cristaux contiennent 2 équivalents ou 6,54 pour 100 d'eau de cristallisation, qu'ils perdent quand on les chauffe à + 100°. La murexide est à peine soluble dans l'eau froide, elle est plus soluble dans l'eau chaude; cette dissolution est d'un beau pourpre; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

La dissolution aqueuse de murexide précipite les sels de baryte et d'argent. La potasse dissout la murexide en se colorant en bleu; si l'on chauffe jusqu'à ce que la couleur disparaisse et si l'on sature ensuite la potasse par l'acide sulfurique étendu d'eau, il se fait un dépôt de murexane en paillettes, que Prout avait prises pour de l'acide purpurique.

Les acides sulfurique et chlorhydrique en agissant à l'ébullition sur une dissolution étendue de murexide donnent aussi de la murexane, qui se dépose; la liqueur retient de l'alloxane et de l'alloxantine. L'acide nitrique convertit la murexide en alloxane sans produire de murexane.

On obtient la murexide par un grand nombre de procédés.

1° En traitant l'uramile par les oxydes de mercure ou d'argent, en ayant soin de n'en pas mettre un excès, car ces oxydes transforment la murexide en alloxane;

2° En dissolvant l'uramile dans l'ammoniaque et en y ajoutant ensuite de l'alloxane;

Digitized by Google

3° Au moyen d'une dissolution bouillante d'alloxane, à laquelle M. Fritzche ajoute goutte à goutte une dissolution de carbonate d'ammoniaque, l'acide carbonique qui se dégage produit une vive effervescence; la liqueur se colore en pourpre dès le commencement. On ajoute du carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur dépose des cristaux de murexide et qu'elle ait une légère odeur ammoniacale. Lorsque le précipité est déposé, l'on décante l'eau mère; on lave les cristaux jusqu'à ce que l'eau de lavage ait une couleur pourpre foncée;

4° MM. Liebig et Woehler opèrent avec un mélange de 4 parties d'alloxane, 7 d'alloxantine à 4 équivalents d'eau, 240 d'eau et 80 d'une solution de carbonate d'ammoniaque saturée à froid; on obtient en même temps de la murexide et de l'uramile, qui se déposent ensemble : on enlève cette dernière au moyen de l'ammoniaque;

5° On peut enfin l'obtenir en dissolvant l'acide urique dans l'acide nitrique et en précipitant la murexide par l'addition d'ammoniaque; mais ce procédé, qui serait le plus simple, ne réussit pas constamment bien.

La murexide est composée de :

Carbone	36,73
Hydrogène. . . .	3,06
Azote.	35,71
Oxygène.	24,50
	100,00

MUREXANE.

On confond souvent la murexane avec l'uramile, et beaucoup de chimistes pensent que c'est le même corps, leurs propriétés étant exactement les mêmes; mais l'analyse faite par MM. Liebig et Woehler leur a donné des nombres assez différents pour que l'on puisse croire que ce sont deux corps distincts. Quand on expose la murexane aux actions simultanées de l'oxygène et de l'ammoniaque, elle se change en murexide.

En traitant la murexide par les alcalis ou les acides on obtient la murexane en même temps que de l'alloxane, de l'alloxantine et de l'urée. La composition de la murexane d'après l'analyse de MM. Liebig et Woehler est :

Digitized by Google

Carbone.	33,32
Hydrogène.	3,72
Azote.	25,72
Oxygène.	37,24
	100,00

PURPURATES.

Tous les purpurates sont insolubles ou presque insolubles, excepté celui d'ammoniaque ou murexide; aussi peuvent-ils être tous obtenus par double décomposition, même ceux des alcalis; ils sont tous d'un rouge plus ou moins foncé; il est probable que la liqueur bleue que l'on obtient en dissolvant la murexide dans la potasse contient un purpurate basique en dissolution.

ACIDE ALLITURIQUE, $C^6 H^3 N^2 O^4$.

L'acide alliturique est un corps blanc, pulvérulent, que M. Sclieper a obtenu en faisant bouillir l'alloxantine avec un excès d'acide chlorhydrique; cet acide se précipite par le refroidissement : il se forme en même temps de l'alloxane et de l'acide parabanique et un autre composé, que ce chimiste a nommé *acide diliturique*.

L'acide alliturique a donné à l'analyse :

Carbone.	36,24
Hydrogène.	3,38
Azote.	28,18
Oxygène.	32,20
	100,00

ACIDE DILITURIQUE.

Cet acide n'a pas été isolé; M. Sclieper ne l'a obtenu qu'à l'état de diliturate d'ammoniaque, sous la forme d'un précipité jaune; l'analyse de ce sel a donné à ce chimiste :

Carbone.	25,57
Hydrogène.	3,30
Azote.	30,16
Oxygène.	40,97
	100,00

Digitized by Google

ACIDE HYDRILURIQUE, $C^{12} H^{5} N^{3} O^{11}$.

M. Sclieper en traitant l'acide urique par l'acide nitrique pour obtenir l'alloxane a produit un sel ammoniacal particulier, formé par un acide auquel il a donné le nom d'acide hydrilurique, qu'il a isolé en dégageant l'ammoniaque par la potasse, puis en saturant la potasse par l'acide chlorhydrique. Cet acide est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool; il est un peu soluble dans l'eau bouillante. L'acide nitrique le change selon ce chimiste en acide *nitro-hydrilurique*.

ACIDE ROSACIQUE.

Cet acide est remarquable par sa couleur rose; on ne le rencontre que rarement dans l'urine : il y est toujours mêlé avec l'acide urique; l'acide nitrique ne le change pas en acide urique. On ne connaît pas sa composition.

ACIDE CYANURÉNIQUE.

L'acide cyanurénique a été trouvé par M. Bischoff, dans l'urine de chien; il cristallise en aiguilles fines, très-légères, qui prennent un éclat soyeux quand on les dessèche; cet acide rougit la teinture de tournesol. L'acide cyanurénique est soluble dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid : il se dépose en poudre d'une dissolution concentrée; il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Chauffé dans un tube, il fond en un liquide brun; si l'on chauffe un peu fortement, il donne un sublimé cristallin blanc, soyeux, qui est soluble dans l'alcool, ce qui distingue ce produit de l'acide lui-même.

L'acide cyanurénique se dissout dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide nitrique, à la température de l'ébullition; ces dissolutions saturées se prennent par le refroidissement en une masse composée d'aiguilles fines, très-brillantes. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid sans altération; à chaud la liqueur brunit, et si l'on ajoute de l'eau on obtient un précipité jaune citron, mêlé d'aiguilles d'acide cyanurénique, qui n'a pas été altéré.

Les alcalis dissolvent l'acide cyanurénique, les carbonates alcalins le dissolvent aussi à chaud; la baryte, la strontiane et la chaux le dissolvent également; il peut saturer parfaitement les alcalis; les sels qu'il forme avec eux sont très-solubles et cristallisables:

Digitized by Google

ceux qui sont produits par la baryte et la chaux sont peu solubles dans l'eau : le cyanurénate de baryte donne des cristaux plumeux, celui de chaux des aiguilles courtes et dures. L'analyse de cet acide n'a pas été faite complétement ; on n'y a pas trouvé d'azote en étoiles.

On retire l'acide cyanurénique du dépôt qui se forme dans l'urine de chien ; on dissout ce dépôt dans de l'eau de chaux, on étend d'eau, on chauffe et l'on sature la chaux par l'acide chlorhydrique : l'acide cyanurénique cristallise par le refroidissement.

ACIDE HIPPURIQUE, $C^{18} H^{9} N O^{6}$ ou $C^{18} H^{8} N O^{5} HO$.

L'acide hippurique a été aperçu d'abord par Rouelle, dans l'urine des herbivores, et fut alors confondu avec l'acide benzoïque ; puis Fourcroy et Vauquelin parvinrent à le séparer par la seule addition de l'acide chlorhydrique ; enfin, M. Liebig démontra que ce composé était un acide nouveau, auquel il donna le nom d'acide hippurique : selon lui, cet acide se rencontre aussi quelquefois dans l'urine humaine, quand on a absorbé des substances contenant ou pouvant produire de l'acide benzoïque et dans quelques cas morbides, tels que le diabète, la danse de Saint Guy.

L'urine des animaux contient dans certains cas de l'acide benzoïque, au lieu d'acide hippurique ; c'est ce qui arrive quand les animaux travaillent beaucoup, tandis que s'ils restent à l'écurie ou à l'étable l'urine ne contient que de l'acide hippurique. Lorsque ces urines sont fermentées, elles ne contiennent plus que de l'acide benzoïque.

L'acide hippurique cristallise en prismes rhomboïdaux, incolores, transparents, quelquefois assez gros ; leur densité est de 1,308. La saveur de cet acide est un peu amère ; il rougit fortement la teinture de tournesol ; il est peu soluble dans l'eau froide, qui n'en prend que $\frac{1}{600}$ de son poids ; il est très-soluble dans l'eau bouillante et l'alcool ; il est presque insoluble dans l'éther, ce qui permet de le séparer de l'acide benzoïque qui s'y trouve souvent mêlé, et qui s'y dissout très-facilement.

Quand on chauffe l'acide hippurique, il fond, et par le refroidissement se prend en une masse cristalline ; à $+ 240^{\circ}$ il se décompose, en donnant une matière sublimée cristalline, colorée en rouge, composée en grande partie d'acide benzoïque ; il distille en même

Digitized by Google

temps du benzonitryle et de l'acide cyanhydrique ; la cornue retient un abondant résidu de charbon.

L'acide hippurique se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré ; si l'on fait bouillir pendant quelque temps, il s'assimile 2 équivalents d'eau, et se dédouble en acide benzoïque et en sucre de gélatine ou glycocolle ; les acides nitrique, sulfurique, phosphorique, oxalique produisent la même réaction, que montre l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{18}\,H^{9}\,N\,O^{6}}_{\text{acide hippurique.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{14}\,H^{6}\,O^{4}}_{\text{acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}\,H^{5}\,N\,O^{4}}_{\text{glycocolle.}}.$$

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de potasse ou de soude avec de l'acide hippurique, la même réaction s'opère ; l'hypochlorite de chaux produit le même dédoublement.

Certains ferments donnent le même résultat, utilisé par l'industrie pour obtenir l'acide benzoïque.

En chauffant doucement de l'acide sulfurique concentré tenant de l'acide hippurique en dissolution, la liqueur ne se colore pas ; mais si l'on chauffe un peu fortement, la liqueur brunit, il se sublime de l'acide benzoïque, et du gaz acide sulfureux se dégage.

L'acide hippurique distillé avec quatre fois son poids de chaux caustique donne de l'acide carbonique, que la chaux retient, de l'ammoniaque, et un liquide ayant l'odeur de benzine. Gerhardt en répétant l'expérience avec de la baryte au lieu de chaux a vu que ce n'était pas de la benzine qui se produisait, car ce liquide traité par l'acide chlorhydique produit des paillettes blanches ; mais qu'en distillant on obtenait de la benzine.

L'acide hippurique chauffé à l'ébullition avec un mélange d'acide sulfurique très-étendu d'eau et de bioxyde de manganèse dégage beaucoup d'acide carbonique ; il se forme de l'acide benzoïque, des sulfates d'ammoniaque et de protoxyde du manganèse.

Lorsqu'on fait bouillir longtemps une solution aqueuse d'acide hippurique avec du bioxyde de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on obtient de la benzamide, qui cristallise, mais qui est mêlée avec une substance cristallisable en aiguilles fines, presque insoluble dans l'eau, insipide, inodore, très-soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à + 200°, et se décomposant et se sublimant en partie à la distillation sèche. Cette substance, que M. Schwartz nomme *hippuraffine*, se produit en plus grande quantité lorsqu'on ajoute au mélange un excès d'acides sulfurique,

Digitized by Google

nitrique ou phosphorique. Ce chimiste lui donne pour formule : $C^{16} H^{8} N O^{2}$, d'après ses analyses, dont le calcul donne :

Carbone.	71,64
Hydrogène.	5,97
Azote.	10,45
Oxygène.	11,94
	100,00

Lorsqu'on fait passer du gaz bioxyde d'azote dans la dissolution nitrique de l'acide hippurique, il se dégage de l'azote et il se forme de l'acide benzoglycollique. Le phosphate de soude en dissolution dissout facilement l'acide hippurique à chaud ; il agit de même sur l'acide urique.

Le procédé ordinairement suivi pour obtenir l'acide hippurique consiste à traiter l'urine fraîche de cheval ou mieux celle de vache par l'acide chlorhydrique, après l'avoir réduite au huitième de son volume par l'évaporation à une douce chaleur ; par le refroidissement l'acide hippurique se dépose en petits cristaux jaunâtres. Pour purifier cet acide on le dissout dans du lait de chaux, on filtre, on fait bouillir l'hippurate de chaux avec du charbon animal, on filtre de nouveau, et l'on précipite l'acide en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique assez notable, l'acide hippurique étant moins soluble dans cette liqueur acide que dans l'eau.

M. Dessaignes est parvenu à produire l'acide hippurique par une réaction intéressante, celle du chlorure de benzoïle sur le glycocolle de zinc, réaction qui est expliquée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14} H^{5} O^{2} Cl}_{\text{chlorure de benzoïle.}} + \underbrace{ZnO, C^{4} H^{4} N O^{3}}_{\text{glycocolle de zinc.}} = Zn Cl + \underbrace{C^{18} H^{9} N O^{6}}_{\text{acide hippurique.}}.$$

L'acide hippurique hydraté est composé de :

Carbone.	60,33
Hydrogène.	5,02
Azote.	7,82
Oxygène.	26,83
	100,00

HIPPURATES.

L'acide hippurique est monobasique ; la formule générale des hippurates est donc $MO, C^{18} H^{8} N O^{5}$. La plupart sont solubles ;

Digitized by Google

beaucoup d'entre eux donnent de beaux cristaux, qui contiennent tous de l'eau; distillés avec les alcalis, ces cristaux donnent de l'ammoniaque : l'hippurate de sesquioxyde de fer, qui est jaune isabelle, est complétement insoluble dans l'eau ; l'acide hippurique donne des précipités blancs avec les nitrates d'oxydule de mercure et d'argent.

ÉTHERS HIPPURIQUES, $C^4 H^5 O^2, C^{18} H^8 N O^6$.

L'éther éthylhippurique cristallise en aiguilles blanches, soyeuses, grasses au toucher ; il est inodore ; il a une saveur âcre ; sa densité est de 1,043. Cet éther est peu soluble dans l'eau à froid ; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool ; si l'on ajoute un peu d'eau à la dissolution alcoolique, l'éther cristallise en longues aiguilles : il fond à + 44° ; à la distillation sèche il se décompose, et répand une odeur d'amandes amères ; chauffé au contact de l'air, il donne des vapeurs d'acide benzoïque.

Le chlore décompose, surtout à chaud, l'éther éthylhippurique, en produisant un composé cristallin blanc, soluble dans l'alcool et l'éther, dans lesquels il cristallise en aiguilles. L'acide nitrique bouillant l'attaque en produisant de l'acide benzoïque ; l'acide sulfurique le charbonne, en produisant aussi de l'acide benzoïque.

Une dissolution bouillante de potasse le décompose, en produisant de l'hippurate et de l'alcool.

Pour obtenir cet éther on dissout l'acide hippurique dans l'alcool, et l'on y fait passer un courant de gaz chlorhydrique ; la dissolution étant en ébullition, on cohobe plusieurs fois, et l'on distille jusqu'à ce que la liqueur de la cornue devienne épaisse comme de l'huile ; on y ajoute alors de l'eau, qui sépare l'éther sous forme d'une huile qui se solidifie peu à peu.

L'éther hippurique est composé de :

Carbone.	63,76
Hydrogène.	6,28
Azote.	6,76
Oxygène.	23,20
	100,00

Digitized by Google

ACIDE NITROHIPPURIQUE, $C^{18} H^{8} (NO^{4}) N O^{6}$.

L'acide nitrohippurique, découvert par M. Bertagnini, cristallise en aiguilles incolores, soyeuses, très-acides; il rougit fortement la teinture de tournesol; il fond à environ + 150°, et se prend en une masse cristalline par le refroidissement; en chauffant un peu plus fortement, il se décompose, et dégage des vapeurs d'acide nitrobenzoïque et d'acide benzoïque; quand on le chauffe brusquement, il répand en même temps une odeur aromatique qui ressemble un peu à celle de l'essence de cannelle.

L'acide nitrohippurique est peu soluble à froid dans l'eau, qui n'en prend que $\frac{1}{271}$ à + 23°; il l'est plus à froid dans l'eau qui contient du phosphate de soude; il est très-soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Quand on fait bouillir l'acide nitrohippurique avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se dédouble en fixant 2 équivalents d'eau, et produit de l'acide nitrobenzoïque et du glycocolle.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide hippurique à froid sans décomposition; si l'on dissout cet acide dans l'acide nitrique et si l'on y fait passer du gaz bioxyde d'azote, il se forme un nouvel acide, qui n'a pas été étudié.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque en excès à une dissolution d'acide hippurique et qu'on y fait passer de l'acide sulfhydrique, la liqueur se colore en rouge : en saturant l'ammoniaque par un acide, il se dépose du soufre.

L'acide nitrohippurique chauffé avec une dissolution concentrée de potasse caustique se colore en brun et dégage de l'ammoniaque; si l'on chauffe fortement, il se dégage de l'hydrogène, et la matière rougit.

Distillé avec quatre fois son poids de chaux vive, l'acide hippurique dégage beaucoup d'ammoniaque et donne une huile rougeâtre, qui a une odeur de cannelle.

On obtient l'acide nitrohippurique en dissolvant à froid 1 partie d'acide hippurique dans 4 parties d'acide nitrique fumant et incolore, en refroidissant; on y ajoute ensuite peu à peu le même volume d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'éviter l'élévation de température; on laisse agir pendant deux heures, et l'on étend le liquide de trois fois son volume d'eau; au bout de douze heures on trouve une grande quantité de cristaux d'acide nitrohippurique, qui sont jaunes : on les lave à l'eau froide pour les décolorer, on

Digitized by Google

purifie l'acide en le combinant avec de la chaux et en le précipitant par l'acide chlorhydrique, puis en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau. Il est composé de :

Carbone.	48,21
Hydrogène.	3,57
Azote.	12,50
Oxygène.	35,72
	100,00

NITROHIPPURATES.

Les nitrohippurates sont tous solubles dans l'eau, et quelques-uns le sont dans l'alcool; ils sont cristallisables : celui de sesquioxyde de fer ne l'est pas; quand on les chauffe, ils répandent une odeur aromatique. On peut les obtenir directement. Les nitrohippurates alcalins peuvent être obtenus au moyen de leurs carbonates et de l'acide.

Les nitrohippurates de potasse et de soude ont une réaction alcaline; celui de potasse est peu soluble dans l'alcool, celui de soude l'est beaucoup plus. Le nitrohippurate d'ammoniaque perd une partie de sa base par l'évaporation, et le résidu est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les sels cristallisés contiennent en général de l'eau de cristallisation, celui d'argent n'en contient pas.

ACIDE BENZOGLYCOLLIQUE, $C^{18} H^{8} O^{8}$ ou $C^{18} H^{7} O^{7}, HO$.

L'acide benzoglycollique, découvert par M. Strecker, cristallise en prismes rhomboïdaux ou en tables, incolores, qui ne perdent rien de leur poids à + 100°, mais paraissent cependant s'altérer lorsqu'on les maintient longtemps à cette température. Quand on chauffe cet acide sur une lame de platine ou dans un tube, il fond et se prend en une masse cristalline par le refroidissement; à la distillation sèche il donne des vapeurs âcres, qui contiennent de l'acide benzoïque, et laisse un faible résidu de charbon.

L'acide benzoglycollique est peu soluble dans l'eau froide, il l'est davantage dans l'eau bouillante; si l'on continue longtemps à faire bouillir cette dissolution, l'acide se décompose peu à peu. Lorsqu'on chauffe cet acide avec une quantité d'eau trop petite pour le dissoudre, il fond en un liquide huileux; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Digitized by Google

L'acide benzoglycollique chauffé avec les acides étendus d'eau se dédouble en fixant 2 équivalents d'eau, et donne de l'acide benzoïque et de l'acide glycollique.

Pour préparer l'acide benzoglycollique on fait une bouillie claire avec l'acide hippurique et l'acide nitrique, en broyant dans un mortier; on l'introduit dans une éprouvette à pied, que l'on n'emplit qu'à moitié, parce que pendant l'opération le mélange mousse fortement, et l'on y fait passer lentement un courant de bioxyde d'azote : ce gaz est absorbé en totalité; peu à peu l'acide hippurique se dissout entièrement. Pendant l'opération il ne se dégage que de l'azote, si elle est conduite lentement : elle doit durer plusieurs heures; l'acide benzoglycollique se dépose en partie pendant l'opération, que l'on continue jusqu'à ce que la liqueur devienne verte : on y ajoute alors de l'eau pour précipiter le reste de l'acide retenu en dissolution; on le lave à l'eau froide, puis on le combine avec de la chaux; on chauffe, on filtre, et l'on précipite l'acide en saturant la chaux par l'acide chlorhydrique; on achève la purification par plusieurs cristallisations successives. Cet acide est composé de :

Carbone.	60,00
Hydrogène.	3,88
Azote.	31,11
Oxygène.	5,01
	100,00

BENZOGLYCOLLATES.

Les benzoglycollates sont généralement solubles dans l'eau : celui de sesquioxyde de fer est tout à fait insoluble; quelques-uns sont solubles dans l'alcool : ils sont neutres; leur saveur est particulière, mais faible; leurs dissolutions ne se décomposent pas par l'ébullition. Les acides forts en séparent l'acide : ils sont généralement cristallisables; leur formule générale est $MO, C^{18} H^{7} O^{7}$.

LAIT.

Le lait, sécrété par les glandes mammaires des animaux, est un liquide blanc, opalin, opaque, à peine odorant; sa saveur est légèrement sucrée; il a ordinairement une réaction alcaline.

Nous avons déjà fait connaître plusieurs des substances qui s'y trouvent, le lactose, la caséine, etc.; nous n'avons donc ici à nous occuper pour ainsi dire que de sa constitution, de sa composition, et des moyens par lesquels on peut faire son analyse, ainsi

Digitized by Google

que de ceux qui servent à apprécier sa pureté ou les altérations qu'on a pu lui faire subir, enfin qu'à indiquer les applications auxquelles il donne lieu et que nous aurons à détailler plus tard.

Le lait à l'état normal est une dissolution de caséine, de lactose et de quelques sels, principalement des phosphates alcalins de chaux et de magnésie, qui sont probablement combinés avec la caséine ; des globules nombreux flottent au milieu de cette dissolution, et en font une véritable émulsion homogène ; ces globules, parfaitement sphériques, sont produits par la matière butyreuse. Plus légers que la dissolution des autres substances, ils forment en grande partie la matière qui monte spontanément, et plus ou moins vite, à la surface du lait, et que l'on nomme *crème*.

Les globules du lait n'ont pas le même diamètre chez les divers animaux ; ce diamètre varie de $0^m,1421$ à $0^m,5134$. Leur proportion n'est pas non plus la même chez les différents animaux ni même chez ceux de même espèce, soumis cependant au même régime alimentaire. C'est la proportion plus ou moins grande de ces globules graisseux qui fait varier la densité du lait.

La quantité du lait produite par un animal varie selon la quantité et la qualité de la nourriture qu'il a consommée ; ainsi, une vache qui passe des herbages d'Isigny dans ceux de la vallée d'Auge donne environ un tiers de moins de lait ; le rendement est encore moindre si elle passe dans le Maine. L'époque de l'année a aussi nécessairement une influence notable : pendant les mois où le fourrage est abondant et de bonne qualité un animal donne plus de lait et de meilleure qualité que pendant les mois où le fourrage est sec, vieux, et par conséquent moins riche.

Les proportions de caséine et de beurre varient singulièrement chez le même animal. Elles varient également dans le lait de femme, aux différentes époques qui suivent l'accouchement : d'après les expériences de M. Simon, et suivant un tableau qu'il a donné, la quantité de beurre, qui était de 5,00 deux jours après l'accouchement, diminua au point d'être réduite à 0,80 après quatre-vingt-deux jours ; puis elle augmenta régulièrement ; le cent trente-sixième jour le lait en contenait 3,70. On voit donc qu'il serait impossible de vérifier le plus ou le moins de pureté du lait dans le commerce par la quantité de beurre qu'il contient, puisque cette quantité est aussi variable chez la vache.

La proportion de caséine subit moins de variation ; pour les mêmes époques que nous avons choisies dans le tableau de M. Si-

Digitized by Google

mon pour le beurre, la caséine a offert les différences suivantes : après deux jours 4,00, après quatre-vingt-deux jours 3,55, à cent trente-six jours 4,00. Il serait donc plus simple d'estimer la qualité du lait d'après la proportion de caséine, si la quantité de beurre n'était pas plus importante à vérifier.

Le lait abandonné à lui-même dans un lieu frais forme la crème en vingt-quatre heures; la partie inférieure, qui constitue le lait écrémé, retient toujours une certaine quantité de globules, de même que la crème retient du sérum. Le lait écrémé se coagule spontanément, et d'autant plus vite que la température est plus élevée; ce phénomène est dû à la formation d'une quantité sensible d'acide lactique : en parlant de cet acide nous avons vu les circonstances qui accompagnent sa formation.

On a publié un grand nombre d'analyses du lait de divers animaux : le tableau suivant en a été donné par M. Boussingault.

	Femme.	Vache.	Anesse.	Chèvre.	Jument.	Chienne.
Eau	88,4	87,4	90,5	82,0	89,63	66,30
Beurre	2,5	4,0	1,4	4,5	quantité inappréciable	14,75
Lactate, sels solubles	4,8	5,0	6,4	4,5	8,75	2,95
Caséine, albumine et sels insolubles	3,8	3,6	1,7	9,0	1,60	16,00
	99,5	100,0	100,0	100,0	99,98	100,00

Le lait que rendent les vaches quelques jours avant et quelques jours après le part offre des caractères particuliers : on le nomme *colostrum;* il contient souvent des traces de sang; ses globules sont différents de ceux du beurre; il est légèrement purgatif; il est coagulable par la chaleur : toutes les analyses qui ont été faites montrent que le colostrum contient toujours de l'albumine. Voici celle d'un colostrum de vache pris immédiatement après le part; elle est due à MM. Boussingault et Lebel :

Eau	78,5
Caséum albumineux	15,0
Beurre	2,6
Sucre de lait	3,6
Cendres	0,3
	100,0

Digitized by Google

Le lait des animaux carnivores paraît ne pas contenir de lactose, comme on peut le voir par les analyses comparatives du lait d'une même chienne :

1° Lait d'une chienne nourrie exclusivement avec de la chair de cheval pendant quinze jours.

Eau.	74,74
Beurre.	5,15
Matières extractives et sels. .	4,13
Caséum et sels.	15,85
	99,87

2° Lait de la même chienne nourrie pendant quinze jours avec de la soupe au pain trempé de bouillon gras :

Eau.	81,10
Beurre.	3,09
Matières extractives, sucre de lait, sels, etc. . .	4,40
Caséum.	11,39
	99,98

Les cendres du lait ont donné à M. Haidlen :

Phosphate de chaux.	23,1	34,4
— de magnésie. . . .	4,2	6,4
— de fer.	0,7	0,7
Chlorure de potassium. . . .	14,4	18,3
— de sodium.	2,4	3,4
Soude.	4,2	4,5
	49,0	67,7

HYPOXANTINE, $C^{10} H^4 N^4 O^2$.

La rate de l'homme et celle du bœuf sont imprégnées d'un liquide dans lequel M. Scherer a trouvé l'hypoxantine, que l'on retrouve aussi dans les muscles du cœur ainsi que dans le sang du bœuf. Cette substance est cristallisable; elle est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant : l'acide nitrique la change en un autre composé, également cristallisable; le bioxyde de plomb produit le même résultat; l'acide sulfurique la dissout sans l'altérer; elle est soluble dans les alcalis caustiques.

Digitized by Google

Pour obtenir l'hypoxantine on divise la rate en très-petits fragments; on la fait bouillir avec de l'eau, on filtre, on évapore et l'on traite l'extrait par l'eau de baryte, qui forme un précipité; on filtre, et dans la liqueur claire concentrée par l'évaporation il se forme un précipité de carbonate de baryte, d'acide urique et d'hypoxantine. On traite ce dépôt par une lessive de potasse caustique, pour dissoudre l'acide urique et l'hypoxantine; on filtre, et dans la liqueur on verse du chlorhydrate d'ammoniaque, qui sépare l'acide urique à l'état d'urate d'ammoniaque; on filtre, et l'on concentre pour faire cristalliser l'hypoxantine, que l'on dissout dans l'ammoniaque pour en séparer une petite quantité d'acide urique qu'elle retient. On fait cristalliser de nouveau, on dissout encore ces cristaux dans la potasse, on fait passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur, et l'hypoxantine se précipite alors entièrement pure. Elle est composée de :

Carbone.	44,11
Hydrogène.	2,94
Azote.	41,17
Oxygène.	11,78
	100,00

MUCUS.

Le mucus est une matière mucilagineuse, inodore, d'une saveur fade, qui est sécrétée par des membranes muqueuses, dont elle entretient l'humidité et qu'elle protège contre les agents extérieurs, et dans laquelle on aperçoit des cellules épithéliales. Au microscope on reconnaît dans le mucus des globules semblables à ceux du sang. La matière qui rend le mucus visqueux a reçu le nom de *mucine;* elle est à peine connue. Le mucus ne contient pas d'albumine; on y aperçoit souvent des infusoires (vibrions) et des cryptogames : les cendres qu'il laisse contiennent des chlorures, des sulfates, des carbonates et des phosphates.

PEAU.

La peau des animaux est composée de trois parties distinctes, le *derme,* ou peau proprement dite, le *tissu réticulaire,* et l'*épiderme.*

Le derme recouvre immédiatement les muscles ou les os; il est plus ou moins épais; il est insoluble dans l'eau froide, mais il se

Digitized by Google

dissout dans l'eau bouillante en se transformant en gélatine. Les dissolutions alcalines et les acides étendus le dissolvent. Quelques sels, comme l'alun, le sulfate de sesquioxyde de fer, le sublimé corrosif, forment avec lui une combinaison, de même que le tannin : le derme devient alors imputrescible. Il paraît, d'après des recherches nouvelles, que réellement il n'y a pas combinaison du derme avec ces substances, mais seulement une adhérence à la surface des fibres déliées qui le composent, comme celle de la teinture sur les fibres textiles.

Le tissu réticulaire est placé entre le derme et l'épiderme; il est formé de fibres nerveuses et de petits vaisseaux qui traversent le derme et se répandent à sa surface; une fois coupé ce tissu ne se reforme pas, et comme c'est lui qui contient la matière colorante de la peau et qu'il n'est remplacé que par du tissu cellulaire incolore, les places où il a été coupé restent blanches, ainsi que le montrent les cicatrices.

L'épiderme est rempli de pores, par lesquels sortent les poils et la transpiration cutanée; il produit de la gélatine par l'action de l'eau bouillante : il est généralement mince, mais dans certaines parties il est plus épais, comme à la paume des mains et à la plante des pieds.

L'acide nitrique jaunit l'épiderme, l'acide sulfurique concentré le ramollit et le dissout, les alcalis le dissolvent.

La peau contient des glandes et des bulbes; les premières sont de deux espèces : les unes sécrètent la sueur, les autres laissent écouler des matières grasses; ce sont ces dernières qui produisent le suint qui imprègne la laine : de là les noms de *glandes sudorifères* et de *glandes sébacées*. Les bulbes produisent les cheveux, les poils, les ongles, les cornes et les plumes.

CHEVEUX ET POILS.

Les cheveux sont des tubes cylindriques recouverts de petites écailles dont les pointes sont dirigées vers les extrémités; ils diffèrent de couleur selon les liquides qu'ils contiennent; quand ils blanchissent, cet effet est dû à ce que la sécrétion du liquide coloré ne s'opère plus : Vauquelin a cru reconnaître que les cheveux blancs contiennent une assez forte proportion de phosphate de magnésie.

La matière colorante des cheveux noirs est une huile d'un gris verdâtre, celle des cheveux rouges est une huile rouge.

Digitized by Google

On peut changer la couleur des cheveux par une sorte de teinture, qui varie beaucoup, mais dont l'agent le plus ordinaire est d'une part le nitrate d'argent, souvent en dissolution ammoniacale, et d'une autre part le monosulfure de sodium, ou l'acide pyrogallique, ou enfin des mélanges auxquels on ajoute en général de l'alcool pour que les liquides sèchent plus rapidement. Quelques individus se servent de diverses préparations de plomb, qui doivent être rejetées car il en résulte toujours des inconvénients plus ou moins graves. On s'est servi du plombite de potasse, d'un mélange humide de chaux éteinte et de carbonate de plomb, etc. : c'est le soufre des cheveux qui les colore en s'unissant au plomb. Le nitrate d'argent ammoniacal est de beaucoup préférable.

Dans l'Orient on se sert constamment d'agents épilatoires, l'usage étant de ne souffrir aucun poil sur le corps, excepté la barbe ; pour cela on prépare une pommade épilatoire composée de 1 de sulfure jaune d'arsenic et de 9 de chaux vive.

Les cheveux sont en grande partie composés d'une matière animale solide, d'huiles diversement colorées, de traces de fer, de manganèse, de phosphate et de carbonate de chaux, de silice; ils contiennent toujours du soufre.

Les poils diffèrent des cheveux par leur opacité et par leur forme conique; ils sont d'ailleurs composés des mêmes matières.

La laine diffère des poils proprement dits en ce que les écailles qui la recouvrent s'en vont par le frottement et qu'elle devient alors très-lisse : elle est en outre élastique, et sur l'animal elle est toujours imprégnée d'une matière grasse qu'on nomme *suint*. Nous n'entrerons que plus tard dans les détails qui concernent ces matières, lorsque nous parlerons de leurs applications dans l'industrie.

CORNE, ÉCAILLE.

La corne paraît n'être qu'une réunion de poils soudés ensemble; elle est translucide, de couleur variable; elle se ramollit dans l'eau bouillante, fond à une température un peu supérieure à + 100°, et peut se souder; elle bleuit par l'action de l'acide chlorhydrique. L'écaille de tortue a beaucoup d'analogie avec la corne, elle fond comme elle et se soude de même. Les écailles des poissons contiennent une grande quantité de phosphate de chaux et

Digitized by Google

moins de carbonate; elle se rapprochent ainsi davantage de la composition des os, et ne contiennent pas de soufre comme les cheveux, les poils et les écailles des reptiles.

Les fanons de la baleine, qui sont élastiques, contiennent une grande quantité de gélatine. M. Fauré y a trouvé :

Gélatine et mucus.	89,5
Matière grasse.	3,7
Clorures de sodium et de calcium. . .	1,9
Sulfates de soude et de magnésie. . .	1,1
Phosphate de chaux, soufre, fer, etc. .	1,1
	97,3

CERVEAU.

En parlant de la cholestérine nous avons dit que l'on en trouvait dans le cerveau; cet organe ayant été l'objet de l'examen de M. Couerbe, ce chimiste avait cru y reconnaître plusieurs substances qu'il regardait comme des principes particuliers et auxquelles il avait donné les noms de *céphalote*, d'*éléencéphole*, de *cérébrote*, etc.; mais M. Fremy en étudiant ces divers corps a reconnu que ce n'étaient que des mélanges d'acide cérébrique, libre ou combiné avec des bases.

Ainsi la céphalote est un mélange de cérébrates de chaux et de soude avec des traces d'acide oléophosphorique et d'albumine;

L'éléencéphole est un mélange d'oléine, de cholestérine et d'acides cérébrique et oléophosphorique.

Enfin, la cérébrote est un mélange d'acide cérébrique, de cérébrate de chaux, d'albumine, etc.

ACIDE CÉRÉBRIQUE.

Le cerveau chez les mammifères est une masse molle, contenant une substance albuminoïde mélangée avec des matières grasses les acides que nous avons cités et une grande quantité d'eau. La moelle épinière, les nerfs, le jaune d'œuf, les œufs et les laitances de poisson contiennent aussi l'acide cérébrique selon M. Gobley, qui dit l'avoir rencontré également dans le sang veineux.

L'acide cérébrique pur est sous forme de grains blancs cristallins; il est insoluble ou à peine soluble dans l'eau : il se gonfle dans l'eau bouillante; il est très-soluble dans l'alcool bouillant, très-peu

Digitized by Google

soluble dans l'éther froid, et assez soluble dans l'éther bouillant. Ses dissolutions ont une très-faible réaction acide; cependant il se combine facilement avec les bases : quand on le chauffe un peu fortement il fond, puis il se décompose. Lorsqu'on veut retirer les acides du cerveau, on coupe cet organe en petits fragments pour le traiter à plusieurs reprises par l'alcool bouillant; on décante à chaque fois, puis on le laisse en digestion avec de l'alcool pendant plusieurs jours, afin d'enlever entièrement l'eau qu'il contient : c'est pourquoi lorsqu'on en a séparé l'alcool il faut le comprimer fortement pour en séparer tout le liquide dont il est imprégné et ne pas le laisser exposé à l'air avant cette dernière opération, parce que l'alcool pourrait reprendre de l'humidité à l'air, et l'extraction des acides par l'éther ne pourrait plus se faire aussi facilement.

La chaleur et l'alcool en agissant ensemble coagulent l'albumine. On broie dans un mortier le résidu pressé, afin de le traiter par l'éther à froid d'abord, puis à chaud; ces dissolutions filtrées à l'abri de l'air sont distillées au bain-marie. On obtient alors un résidu qui est un mélange d'acide cérébrique et d'acide oléophosphorique; on le traite par une grande quantité d'éther, qui laisse déposer une matière blanche; on décante l'éther, et le dépôt exposé à l'air laisse évaporer l'éther qui l'humecte et forme une masse d'un aspect gras. Ce dépôt est de l'acide cérébrique mélangé avec du phosphate de chaux où combiné avec lui ou avec de la soude, de l'oléophosphate de chaux ou de soude et de l'albumine. Ce mélange est traité à l'ébullition par de l'alcool absolu et une très-petite quantité d'acide sulfurique; les sulfates de chaux et de soude se déposent avec l'albumine; on filtre, et par le refroidissement les acides cérébrique et oléophosphorique se déposent. Après avoir décanté la liqueur, on lave le dépôt avec de l'éther froid, qui dissout seulement l'acide oléophosphorique; on dissout dans l'éther bouillant l'acide cérébrique pour le faire cristalliser par refroidissement, et l'on achève de le purifier en le faisant cristalliser plusieurs fois.

M. Fremy en a donné l'analyse suivante :

Carbone.	66,7
Hydrogène. . . .	10,6
Azote.	2,3
Phosphore. . . .	0,9
Oxygène.	19,5
	100,0

Digitized by Google

L'acide cérébrique se combine avec les bases; les cérébrates alcalins s'obtiennent en traitant les alcalis par l'acide cérébrique en dissolution dans l'alcool : ces sels, qui y sont presque insolubles, forment un précipité. Les cérébrates des métaux alcalinoterreux s'obtiennent en ajoutant des eaux de baryte, de strontiane ou de chaux à une dissolution aqueuse bouillante d'acide cérébrique : ces sels en se formant donnent un précipité blanc.

ACIDE OLÉOPHOSPHORIQUE.

L'acide oléophosphorique est de consistance visqueuse, jaunâtre; il est insoluble dans l'eau, il se gonfle seulement un peu quand on le met en contact pendant quelque temps avec l'eau bouillante; il se dissout facilement dans l'alcool bouillant, mais il est insoluble à froid dans l'alcool; il est soluble dans l'éther. Quand on fait bouillir longtemps l'acide oléophosphorique avec de l'eau ou de l'alcool, il se dédouble : selon M. Fremy il se produit de l'acide phosphorique, qui reste en dissolution, et de l'oléine; selon M. Gobley le dédoublement produit de l'acide phosphoglycérique, qui reste en dissolution, et un mélange d'oléine, de margarine et d'acides oléique et margarique.

Quand on chauffe fortement au contact de l'air l'acide oléophosphorique, il brûle et laisse un charbon, qui contient de l'acide phosphorique et est fortement acide.

L'acide nitrique fumant décompose facilement l'acide oléophosphorique : il se forme de l'acide phosphorique, qui reste en dissolution, et un acide gras, qui vient à la surface de la liqueur.

Lorsqu'on traite l'acide oléophosphorique par des dissolutions de potasse, de soude ou d'ammoniaque en quantité seulement suffisante pour le saturer, il se produit une matière d'aspect savonneux, ressemblant au produit que l'on obtient en traitant le cerveau par l'éther. Ces oléophosphates sont solubles, tous les autres sont insolubles.

Si au lieu de n'employer que la quantité d'alcali nécessaire pour saturer l'acide on en met un excès, on produit des phosphates, des oléates et de la glycérine.

L'acide oléophosphorique se dépose avec l'acide cérébrique de la dissolution alcoolique pendant le refroidissement, ainsi que nous l'avons dit en parlant de la séparation de ce dernier acide, lorsqu'on a décanté l'alcool; on traite le dépôt des deux acides par

Digitized by Google

l'éther à froid, qui ne dissout que l'acide oléophosphorique; mais cet acide est souvent combiné en partie avec de la soude : on décompose ce sel au moyen d'une petite quantité d'acide sulfurique, et l'on traite par l'alcool bouillant, qui dissout l'acide oléophosphorique et laisse le sulfate de soude, que l'on sépare en filtrant la liqueur bouillante, dont l'acide se sépare pendant le refroidissement. Dans cet état il contient encore souvent de l'oléine, que l'on dissout au moyen de l'alcool absolu, ou de la cholestérine, que l'on dissout par de l'éther, dans lequel cette substance est plus soluble que l'acide oléophosphorique, qu'il est très-difficile d'obtenir tout à fait séparé de ce dernier composé.

CHAIR MUSCULAIRE.

Les fibres qui constituent en grande partie la chair musculaire sont formées, ainsi que nous l'avons déjà vu, par de la fibrine semblable à celle que contient le sang; mais cette fibrine est traversée en tous sens par des vaisseaux sanguins et lymphatiques, par des nerfs, du tissu cellulaire et ce que l'on nomme le tissu adipeux. Lorsqu'un morceau de chair est coupé perpendiculairement au sens des fibres, on en voit sortir une assez grande quantité de liquide, dont la plus grande partie reste dans les muscles et peut en être chassée par la dessiccation à l'étuve : de cette manière on reconnaît qu'ils contiennent de 76 à 78 pour 100 d'eau.

Berzelius et Braconnot ont trouvé dans la chair musculaire :

	Berzelius.	Braconnot.
Fibres musculaires, vaisseaux et nerfs	15,80	18,18
Tissu cellulaire réduit en gélatine par l'ébullition	1,90	
Albumine soluble et fibrine	2,20	2,70
Extrait alcoolique avec sels	1,80	1,94
Extrait aqueux avec sels	1,05	0,15
Phosphate de chaux avec albumine	0,08	»
Eau et perte	77,17	77,03
	100,00	100,00

Lorsqu'on brûle les muscles, ils laissent une quantité de cendres dont la proportion varie de 2,26 à 7,71 pour 100, d'après les analyses de M. de Bibra; leur composition est constante quant à la nature des substances qui s'y trouvent, mais les proportions relatives varient beaucoup. Les sels sont le chlorure de sodium, le sulfate de soude, des phosphates alcalins, des phosphates terreux

Digitized by Google

avec de l'oxyde de fer, enfin quelquefois, mais rarement, du carbonate de soude. Pour 100 de cendres on trouve :

	Minimum.	Maximum.
Chlorure de sodium.	1,00	16,63
Sulfate de soude.	traces.	22,20
Phosphates alcalins	33,25	90,40
Phosphate terreux et oxyde de fer.	1,46	41,97
Carbonate de soude	0,00	10,00

Les cendres des membranes musculaires contiennent les mêmes sels, mais dans d'autres proportions; ainsi elles ne contiennent souvent que des traces de chlorure de sodium, pas toujours de sulfate de soude, et en général plus de phosphate que les muscles.

Le liquide qui s'écoule naturellement des muscles, et que l'on en fait sortir par pression, contient des substances particulières, qu'on nomme *créatine, créatinine, acides inosique* et *inosine;* elles y sont accompagnées d'acide lactique et d'albumine avec des sels minéraux.

CRÉATINE, $C^8 H^9 N^3 O^4 + 2 HO$.

La créatine cristallise en prismes transparents, incolores, nacrés; elle est insipide et sans action sur les réactifs colorés; sa densité est de 1,34; elle est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante. Cette dissolution saturée se prend presque entièrement en une masse composée d'aiguilles fines; elle est assez soluble dans l'alcool ordinaire, peu soluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther.

Quand on chauffe les cristaux de créatine à l'étuve à + 100°, ils perdent 2 équivalents ou 12,2 p. 100 d'eau; par la chaleur, la créatine petille, puis fond, et se décompose enfin en donnant des produits ammoniacaux.

Les acides et les dissolutions alcalines étendues dissolvent la créatine sans l'altérer; les acides concentrés la transforment en *créatinine,* par l'élimination de 2 équivalents d'eau.

L'acide nitrique décompose à chaud la créatine, en dégageant de la méthylamine et de l'ammoniaque. La chaux sodée la décompose aussi, en donnant seulement de méthyluramine.

Digitized by Google

Traitée par un mélange de bioxyde de plomb et d'acide sulfurique, la créatine donne de la méthylamine.

Lorsqu'on fait bouillir longtemps la créatine avec de l'eau de baryte, elle se dédouble en urée et en sarcosine :

$$\underbrace{C^8 H^9 N^3 O^4 + 2 HO}_{\text{créatine.}} = \underbrace{C^2 H^4 N^2 O^2}_{\text{urée.}} + \underbrace{C^6 H^7 NO^4}_{\text{sarcosine.}}$$

La créatine réduit l'oxyde de mercure à l'état métallique, en produisant un alcali.

Toutes les espèces de viandes contiennent de la créatine, mais en quantités très-différentes, comme on peut le voir par les résultats suivants, obtenus par MM. Liebig et Gregory :

	LIEBIG.	GREGORY.	
	créatine pour 100.		
Poulet.	3,20	3,21	2,9
Cœur de bœuf . . .	»	1,375	1,418
Morue.	»	0,935	»
Pigeon.	»	0,825	»
Cheval.	0,72	»	»
Bœuf.	0,697	»	»
Raie	»	0,607	»

Pour obtenir la créatine il faut prendre la chair d'animaux qui ne soient pas tués depuis longtemps ; celles de gibier et de poule conviennent mieux que les autres, et il faut agir sur 5 kilogrammes au moins si l'on veut obtenir une quantité un peu sensible de ce produit. Il faut enlever les matières grasses aussi complétement que possible, en hachant la viande, que l'on sépare en deux parties égales, afin d'opérer d'abord sur une de ces parties, à laquelle on ajoute son poids d'eau pour pouvoir la pétrir et en faire une pâte liquide, qu'on introduit dans un sac en grosse toile et qu'on exprime au moyen d'une bonne presse ; on pétrit de nouveau le résidu avec une nouvelle quantité d'eau égale à la première, puis on passe et l'on presse de la même façon, mais en recevant à part ce second liquide, qui sert pour traiter la seconde moitié de chair mise en réserve ; on recommence encore une fois le même traitement, en réunissant les deux derniers liquides. Quand on a opéré de même sur la seconde moitié de la chair, les liquides réunis sont passés à travers une toile qui retient la fibrine entraînée, et on les chauffe ensemble dans un grand ballon de verre au bain-marie bouillant : l'albumine

Digitized by Google

et la matière colorante se coagulent. On essaye de temps en temps la liqueur filtrée en la chauffant dans un petit tube de verre; on ne cesse de chauffer le ballon que lorsque pendant ce petit essai l'on ne voit plus la liqueur se troubler.

Arrivé à ce point, on passe de nouveau la liqueur sur une toile, puis on la filtre; elle offre alors une réaction acide, due à la présence d'un acide libre, qui est la cause de la coloration et qui se produit quand on concentre la liqueur sans l'avoir préalablement enlevé. Pour l'enlever l'on ajoute de l'eau de baryte tant qu'il se forme un précipité blanc, et ce précipité, composé de phosphate de baryte et de phosphate de magnésie, est séparé par la filtration. On peut alors concentrer la liqueur, mais sans la faire bouillir, jusqu'à ce qu'elle commence à s'épaissir : on la laisse reposer dans un endroit frais, et la créatine cristallise.

CRÉATININE, $C^8 H^7 N^3 O^2$.

La créatinine se trouve dans l'urine des animaux, mais elle peut aussi être produite par l'action des acides minéraux concentrés sur la créatine. La créatinine est cristallisable, blanche, plus soluble que la créatine dans l'eau et l'alcool, et très-soluble dans l'eau bouillante : c'est un alcaloïde produisant dans les dissolutions salines métalliques des précipités qui sont quelquefois des sels doubles, comme avec les sels de cuivre et avec le nitrate d'argent.

La créatinine chasse l'ammoniaque de ses sels. Quand on la fait bouillir avec de l'oxyde de mercure, elle le réduit à l'état métallique.

M. Heintz a transformé la créatinine en créatine en faisant évaporer des dissolutions de chlorhydrate et de sulfate de cet alcaloïde saturées d'ammoniaque.

Quand on fait agir l'hydrate de protoxyde de plomb ou le sulfhydrate d'ammoniaque sur le chlorure double de zinc et de créatinine, on reproduit aussi la créatine.

La créatinine forme des sels solubles dans l'eau et cristallisables. Le chlorhydrate a pour formule $C^8 H^7 N^3 O^2, H Cl$; il cristallise en prismes courts, solubles dans l'eau et dans l'alcool. On l'obtient en traitant à chaud la créatine par l'acide chlorhydrique concentré.

Ce chlorhydrate forme avec le chlorure de platine un chloro-

Digitized by Google

platinate soluble dans l'eau, dans laquelle il donne des cristaux jaunes assez volumineux.

L'acide sulfurique donne avec la créatinine un sel qui cristallise confusément et est soluble dans l'eau et l'alcool.

On obtient la créatinine en faisant chauffer la créatine avec de l'acide chlorhydrique concentré : on évapore à siccité, et l'on reprend par l'alcool pour séparer la créatine non transformée, qui n'y est pas soluble ; on fait bouillir la dissolution aqueuse de chlorhydrate de créatinine avec de l'hydrate de plomb, qu'on y ajoute peu à peu après l'avoir délayé avec de l'eau : il faut trois parties d'hydrate d'oxyde de plomb pour une de chlorhydrate de créatinine ; quand la réaction est terminée, la matière forme une bouillie jaune clair, qu'on laisse refroidir pour que le chlorure de plomb produit ne soit pas dissous, et l'on filtre, puis on lave à l'eau froide.

On peut aussi extraire la créatinine de l'urine ; l'urine de veau est la plus avantageuse selon M. Socoloff. Le meilleur procédé d'après M. Liebig est le suivant : On neutralise l'urine au moyen d'un lait de chaux, et l'on y ajoute une dissolution de chlorure de calcium jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité de phosphate de chaux, on filtre, et l'on évapore jusqu'à ce que le liquide cristallise. On décante le liquide, auquel on ajoute une dissolution sirupeuse de chlorure de zinc : on laisse reposer dans un endroit frais, et au bout de trois ou quatre jours on trouve un dépôt de grains mammelonnés jaunâtres ; on décante la liqueur, on lave le dépôt à l'eau froide, puis on le dissout dans l'eau bouillante ; on ajoute alors de l'hydrate de plomb délayé : il se forme un dépôt d'oxyde de zinc et de chlorure de plomb ; on filtre, on lave et l'on évapore à siccité ; le résidu blanc et cristallin que l'on obtient ainsi est un mélange de créatine et de créatinine, qu'on sépare au moyen de l'alcool.

SARCOSINE, $C^6 H^7 N O^4$.

La sarcosine est un autre alcaloïde, qui peut être produit par la réaction de l'hydrate de baryte sur la créatine. Elle cristallise en lames rhomboïdales, incolores, transparentes ou même en prismes assez gros : elle est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle a une saveur âcre et douce en

Digitized by Google

même temps et un peu métallique : ses dissolutions sont sans action sur les réactifs colorés.

Les cristaux de sarcosine perdent leur transparence quand on les chauffe à + 100°. Si l'on élève graduellement la température, ils fondent, puis ils se volatilisent sans laisser de résidu.

La sarcosine est un isomère de la lactamide, de l'uréthane et de l'aniline : elle se distingue de ces substances par son insolubilité dans l'éther et sa très-faible solubilité dans l'alcool.

La sarcosine colore la dissolution d'acétate de cuivre en bleu foncé, comme le fait l'ammoniaque ; en concentrant la liqueur on obtient des lames très-minces de la même couleur : elle n'agit pas sur les dissolutions étendues de nitrate d'argent et de sublimé corrosif ; mais si l'on introduit une quantité suffisante de cristaux de sarcosine dans une dissolution saturée à froid de sublimé corrosif, le liquide forme bientôt une bouillie, composée d'aiguilles fines transparentes.

La sarcosine forme des sels cristallisables solubles dans l'eau, mais moins que dans l'alcool : le chloroplatinate lui-même est soluble, et l'on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres ou en trémies jaunes en concentrant sa dissolution.

On obtient la sarcosine en traitant une dissolution de créatine saturée bouillante par 10 fois son poids d'hydrate de baryte, qui doit être parfaitement pur, ne contenant pas de chaux, de potasse, ni de chlorure et de nitrate : on fait bouillir, il se dégage de l'ammoniaque provenant de la décomposition de l'urée, qui se produit en même temps que la sarcosine, par un dédoublement dont nous avons donné l'équation : il se forme en même temps de l'acide carbonique, qui se combine avec la baryte, dont on ajoute de nouvelles quantités, ainsi que de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore. On continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque ; alors on fait passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur bouillante pour précipiter la baryte qui est en excès, puis on filtre pour évaporer la liqueur jusqu'à consistance de sirop ; par le refroidissement on obtient des lames de sarcosine.

Pour la purifier on la transforme en sulfate en y ajoutant assez d'acide sulfurique faible pour que la liqueur ait une réaction très-acide ; on concentre au bain marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis on y ajoute de l'alcool en mêlant les deux liqueurs avec une baguette de verre : le sulfate se sépare en une poudre blanche, qu'on lave à froid avec de l'alcool : on dissout ensuite le sulfate

Digitized by Google

dans l'eau pour le décomposer par le carbonate de baryte pur, dont l'excès est séparé par filtration ainsi que le sulfate de baryte produit; la liqueur retient la sarcosine pure : on la concentre en sirop pour faire cristalliser.

M. Liebig a trouvé dans la liqueur alcoolique d'où le sulfate de sarcosine s'est déposé une substance acide cristallisable en prismes ou en feuillets incolores, fusibles, volatils sans résidu, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, ressemblant à l'uréthane, et ne précipitant pas les sels de baryte, de chaux, de plomb ni d'argent.

ACIDE INOSIQUE, $C^{10}\ H^{8}\ N^{2}\ O^{12}$.

On trouve l'acide inosique dans l'extrait de viande qui a laissé déposer la créatine. Cet acide est très-soluble dans l'eau ; cette dissolution quelque concentrée qu'elle soit ne donne pas de cristaux. L'acide inosique est insoluble dans l'alcool, qui le précipite en flocons blancs de sa dissolution aqueuse ; il est également insoluble dans l'éther. La saveur de cet acide est agréable, et ressemble à celle du bouillon ; il réagit sur le tournesol.

L'acide inosique forme des sels solubles avec les bases alcalines, alcalinoterreuses et quelques autres oxydes métalliques : ceux de potasse, de soude et de baryte cristallisent; ils sont insolubles dans l'alcool; celui d'argent est peu soluble, celui de cuivre est presque insoluble.

Pour obtenir l'acide inosique on concentre le jus de viande qui a laissé déposer la créatine; on y ajoute ensuite de l'alcool par petites parties successivement, en agitant jusqu'à ce que le liquide devienne trouble ; on laisse reposer, et après quelques jours on trouve des cristaux en lames, en aiguilles et en grains, que l'on reçoit sur un filtre; on les lave avec de l'alcool. Ces cristaux sont des inosates de potasse et de baryte, si l'on a ajouté un excès de cette base pour précipiter les phosphates terreux; on les dissout dans l'eau bouillante, et l'on y ajoute du chlorure de baryum : par le refroidissement l'inosate de baryte cristallise; on décante l'eau mère, et l'on purifie par une nouvelle cristallisation.

On en obtient l'acide en le dissolvant et en précipitant la baryte par l'acide sulfurique.

Digitized by Google

OS.

Les os de divers animaux ont été examinés par un grand nombre de chimistes. Nous avons vu déjà qu'ils contenaient en grande quantité une substance qu'on nomme osséine, qui se change en gélatine par l'action de l'eau bouillante; que les cartilages donnent une substance analogue, et constituent ainsi la partie cartilagineuse et élastique des os, sans laquelle ils n'offriraient aucune solidité.

Nous n'avons pas à nous occuper de la manière dont les os se développent et comment ils se renouvellent, ainsi que M. Flourens l'a démontré, mais seulement de leur composition ; ils contiennent toujours une portion considérable de matières cartilagineuses, des vaisseaux, du phosphate de chaux, etc. Une petite partie des matières cartilagineuses est soluble dans l'acide chlorhydrique. La proportion de phosphate de chaux semble diminuer avec l'âge des individus. M. Marchand a trouvé dans un os débarrassé du périoste :

Cartilage insoluble dans l'acide chlorhydrique.	27,23
Cartilage soluble.	5,02
Vaisseaux.	1,01
Phosphate basique de chaux.	52,26
Fluorure de calcium.	1,00
Carbonate de chaux.	10,21
Phosphate de magnésie.	1,05
Soude.	0,92
Chlorure de sodium.	0,25
Oxydes de fer, de manganèse, pertes.	1,05
	100,0

Dans le rachitisme, les os ne contiennent qu'une quantité beaucoup plus petite de phosphate de chaux, laquelle varie de 12 à 33 pour 100 au lieu de 52.

Les dents contiennent beaucoup de phosphate de chaux. Berzelius y a trouvé :

Cartilages et vaisseaux.	28,0
Phosphate de chaux et fluorure. .	64,4
Carbonate de chaux.	5,3
Phosphate de magnésie.	1,0
Chlorure de sodium, soude. . . .	1,3
	100,0

Digitized by Google

L'émail des dents, qui, lisse et brillant, en forme pour ainsi dire le vernis et doit encore être plus dur qu'elles, a été aussi analysé par Berzelius ; il y a trouvé :

Phosphate de chaux et fluorures.	88,5
Carbonate de chaux.	8,0
Phosphate de magnésie.	1,5
Membrane brune tenant à l'os, soude, eau. .	2,0
	100,0

La racine des dents, qui se trouve renfermée dans l'alvéole, a sensiblement la même composition que les os.

TESTS DE CRUSTACÉS.

Les tests des crustacés peuvent être considérés comme des os extérieurs, mais leur composition est très-différente ; en effet M. Chevreul y a trouvé :

	homards.	crabes.
Matière animale.	44,76	28,6
Sels de soude.	1,50	1,6
Carbonate de chaux. . .	47,26	62,8
Phosphate de chaux. . . .	3,82	6,0
Phosphate de magnésie. .	1,26	1,0
	98,60	100,0

MM. Bucholz et Brandes ont trouvé dans les écailles d'huîtres :

Matière animale insoluble. .	0,5
Albumine (accidentelle). . .	2,0
Carbonate de chaux.	98,6
Phosphate de chaux.	1,2
	102,3

La coquille des œufs de poule a donné à Proust et à Vauquelin :

	Vauquelin.	Proust.
Matière animale contenant du soufre. .	4,7	2
Carbonate de chaux.	89,6	97
Phosphate de chaux contenant un peu de magnésie.	5,7	7
	100,0	106

Digitized by Google

La liqueur séminale, le pus et quelques autres matières sont plutôt du ressort de l'histoire naturelle que du ressort de la chimie ; nous ne nous occuperons de ces substances que sous le rapport de leur constitution et de leur composition chimique.

SPERME.

La liqueur séminale des animaux est visqueuse, opaline, blanchâtre ; son odeur est caractéristique, et se retrouve dans le pollen de certains arbres, et surtout dans celui du châtaignier ; quand on la dessèche, elle prend une teinte jaunâtre, qui augmente d'intensité si l'on chauffe légèrement ; c'est le caractère qui la fait principalement reconnaître.

En examinant le sperme au microscope on voit qu'il est composé d'un liquide incolore au sein duquel on aperçoit une grande quantité d'animalcules, auxquels on a donné le nom de *spermatozoïdes*, et dont la forme, sensiblement la même chez les différents animaux, présente une sorte de têtard, ayant une tête ronde ou piriforme à l'une des extrémités d'un corps filiforme qui s'amincit à l'autre : on voit aussi des débris de cellules épithéliales, du mucus et des granules blancs, qu'on nomme *granules séminaux*.

La liqueur au milieu de laquelle flottent ces différents corps renferme des sels minéraux et une matière organique particulière, la spermatine, qui la fait prendre en gelée et qui a beaucoup de rapports avec l'albumine ; elle se coagule par la chaleur : lorsqu'elle a été desséchée, elle n'est plus soluble.

Vauquelin a analysé le sperme ; il a trouvé que par la dessiccation il perd 90 p. 100 d'eau ; le résidu sec lui a donné :

Matière organique. . . .	60
Phosphate de chaux. . .	30
Soude.	10
	100

Ce sont les spermatozoïdes qui ont seuls la propriété fécondante.

SUEUR.

Les glandes qui se trouvent dans le derme sécrètent une liqueur que l'on nomme sueur, et qui s'échappe par les pores de la peau en même temps que de l'azote et de l'acide carbonique : la sueur

Digitized by Google

offre toujours une réaction acide : sa composition doit varier, car son odeur n'est pas toujours la même : quelques sueurs ont une odeur de bouillon très-prononcée, d'autres une odeur d'ail, rarement l'odeur de valériane : la sueur entraîne souvent avec elle à la surface de la peau des matières grasses, qui la rendent huileuse.

La sueur est un liquide très-complexe ; on y trouve de l'urée, des acides formique, acétique, butyrique et un acide particulier, découvert par M. Favre, qui le nomme acide *sudorique* ou *hydrotique ;* son analyse conduit ce chimiste à la formule $C^{10} H^{8} N O^{13}$. La sueur contient aussi des lactates et de l'acide lactique, de l'osmazôme, du chlorure de sodium, des sulfates, enfin des sels calcaires.

SUINT.

On nomme suint la matière qui est sécrétée par les glandes adipeuses des animaux : nous avons vu précédemment que la sueur était souvent chargée de matières grasses; chez les animaux qui sont couverts de laine, cette transpiration, beaucoup plus chargée de matières grasses, les préserve surtout beaucoup mieux de l'action de l'eau.

Le suint contient des matières solubles dans l'eau et deux matières grasses examinées par M. Chevreul : la *stéarérine*, qui est solide, fusible à + 60°, saponifiable par les dissolutions alcalines concentrées, qui la changent en *acide stéarérique ;* et l'*élaïérine*, qui est fluide et que les dissolutions alcalines changent en *acide élaïérique.*

Le suint contient un grand nombre de substances que M. Chevreul a déjà en partie isolées au moyen de procédés analytiques très-délicats ; ce travail, commencé depuis longtemps, donnera enfin quand il sera terminé la composition exacte de ce produit.

LARMES.

Les larmes sont un liquide incolore transparent, que les glandes lacrymales sécrètent continuellement pour entretenir à la surface de la cornée une humidité sans laquelle elle perdrait sa transparence ; la saveur des larmes est légèrement salée : elles contiennent :

Eau.	96
Soude, chlorure de sodium.	4
Phosphates de chaux et de soude. .	
Mucus.	
	100

Digitized by Google

PUS.

Le pus est un fluide visqueux, jaunâtre, neutre, presque inodore, d'une saveur fade quand il est de *bonne nature*; il devient fluide, d'une odeur fétide, alcalin quand il est d'une *mauvaise nature*. L'un et l'autre s'acidifient promptement au contact de l'air.

Quand on examine le pus au microscope, on voit qu'il contient des globules transparents à peine colorés, plus volumineux que ceux du sang, et qui sont composés d'un noyau insoluble dans les acides et d'une enveloppe albumineuse soluble dans l'acide acétique.

Le pus est en partie soluble dans l'eau; si l'on ajoute un peu d'acide acétique à la dissolution filtrée, il se précipite une matière blanche, qu'on nomme *pyine*.

Le pus traité par l'ammoniaque se gonfle et devient gélatineux; ce caractère peut servir à le distinguer du mucus : par la dessiccation il perd 89,1 p. 100 d'eau; il est composé de :

Eau.	89,1
Matières grasses.	2,9
Albumine, pyine, globules.	7,4
Perte.	0,6
	100,0

Dans cette analyse de M. Gueterbock, il n'est pas tenu compte des matières salines que le pus laisse par son incinération; il donne 8 p. 100 de cendres, presque exclusivement composées de chlorure de sodium, avec des traces de phosphate de chaux et d'oxyde de fer.

SUBSTANCES PARTICULIÈRES SÉCRÉTÉES PAR QUELQUES ANIMAUX.

Certains animaux ont la propriété de sécréter des substances particulières, dont quelques-unes présentent un grand intérêt pour l'industrie ou le commerce et d'autres ont des inconvénients ou des dangers très-grands.

MUSC.

Le musc est une substance résinoïde, demi-fluide dans l'animal vivant, mais qui se dessèche à l'air et arrive dans le commerce presque solide, un peu visqueuse, présentant des grumeaux d'un brun plus ou moins foncé; sa saveur est amère, âcre et en même

Digitized by Google

temps aromatique ; son odeur est très-vive et pénétrante, très-diffusible et persistante : il fond et s'enflamme facilement et ne laisse en moyenne que 5 p. 100 de cendres ; il est en partie soluble dans l'eau et dans l'alcool ; la potasse en dégage de l'ammoniaque.

On se sert du musc en pharmacie et surtout dans la parfumerie ; en médecine on l'emploie en pilules, en potions : c'est un agent très-énergique, qui sert à combattre les affections nerveuses, les fièvres typhoïdes, les convulsions, etc.

Le musc est une sécrétion que l'on trouve dans un sac qui est placé entre le nombril et le prépuce d'un ruminant qui est du genre des chevrotins, mais sans cornes (le *moschus moschiferus*), et que l'on trouve en Tartarie, en Chine, au Thibet, au Bengale, etc.

Cette matière ayant un prix très-élevé, le commerce y mêle souvent des corps étrangers, comme de la cire, de l'asphalte, du benjoin, etc., et même du sable.

MM. Geiger et Reimann ont trouvé dans le musc :

Matières grasses.	1,1
Cholestérine.	4,0
Résine amère.	5,0
Extrait alcoolique, lactates, sels.	7,5
Sels solubles dans l'eau, potasse et ammoniaque combinées avec une matière animale.	36,5
Lactate d'ammoniaque et eau.	45,5
Sable.	0,4
	100,0

CIVETTE.

La civette est une substance demi-fluide, onctueuse, jaune brunâtre, qui devient brune en vieillissant ; elle a une saveur âcre, une odeur très-forte et désagréable, mais très-suave lorsqu'elle est fortement atténuée ; elle est employée en médecine comme stimulant et antispasmodique : on s'en sert aussi en parfumerie. On lui fait subir les mêmes fraudes qu'au musc. Celle qui est pure est transparente dans toutes ses parties.

La civette est sécrétée par la *viverra civetta*, petit carnassier digitigrade, qu'on rencontre en Asie et en Afrique ; on la trouve dans une poche située au-dessous de l'anus de l'animal ; on l'en retire au moyen d'une cuiller, et au bout d'un certain temps la poche se trouve de nouveau pleine.

Digitized by Google

M. Boutron Charlard y a trouvé :

Ammoniaque.
Stéarine.
Élaïne.
Mucus.
Résine.
Huile volatile.
Matière colorante jaune.
Carbonate et sulfate de potasse.
Phosphate de chaux.
Oxyde de fer.

CASTORÉUM.

Le castoréum se trouve dans des poches situées dans les aines du castor : il y est sécrété par deux grosses glandes; le castoréum a la consistance du miel quand on vient de l'extraire, mais il durcit peu à peu, et présente l'aspect d'une matière résineuse dans sa cassure; il devient friable. Sa saveur est amère, son odeur est forte et désagréable; il est d'un jaune brunâtre, et est presque toujours entremêlé de membranes blanchâtres.

Insoluble dans l'eau, le castoréum est soluble dans l'alcool et l'éther; il contient d'après Brandes :

Cholestérine.
Huile volatile.
Castoréine.
Résine.
Extrait soluble dans l'eau et l'alcool.
Albumine.
Graisse.
Mucus.
Carbonate d'ammoniaque.
Carbonate, sulfate, phosphate de chaux.
Sulfates de potasse, de magnésie.
Eau.

M. Woehler y a trouvé de la salicine et de l'acide phénique.

La castoréine qui s'y trouve est une susbstance cristallisable en aiguilles brillantes, d'une saveur âcre; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, inaltérable par les dissolutions al-

Digitized by Google

calines, et présente dès lors une partie des propriétés de l'éthal.

On pratique des fraudes sur le castoréum comme sur le musc et la civette, en y mêlant des résines.

On se sert du castoréum en médecine, comme antispasmodique et antihystérique.

VENIN DE LA VIPÈRE.

Les différentes espèces de vipères ont au-dessus de la racine des dents que l'on nomme *crochets* un réservoir contenant deux ou trois gouttes d'un liquide mucilagineux, jaunâtre, insipide, soluble dans l'eau, qui desséché à l'air, laisse une matière vitreuse insoluble dans l'alcool, et qui humectée avec de l'eau se gonfle et finit par se dissoudre. Ce liquide extrêmement vénéneux lorsqu'il se mêle avec le sang peut être introduit sans inconvénient dans l'estomac ; le *curare*, poison végétal dont nous avons parlé, offre la même propriété.

Lorsque l'animal ouvre la gueule, ses crochets, mobiles sur une sorte de charnière, s'écartent de la mâchoire pour s'en rapprocher quand il la ferme ; par ce mouvement le réservoir se trouve comprimé, et le liquide s'écoule en suivant deux canaux dont ces dents sont pourvues; il pénètre alors dans la plaie, et se mêle au sang de l'animal mordu, qui meurt souvent en très-peu d'instants.

M. Fontana a examiné le venin de la *vipera Redi;* mais jusqu'ici l'on ne connaît que la nature de cette substance toxique et non ses propriétés. On indique seulement l'ammoniaque comme le remède à appliquer le plus promptement possible sur la plaie, que l'on doit inciser fortement et à l'intérieur en l'étendant d'eau : on prétend cependant que ce réactif est sans action. Des expériences faites sur le curaré, qui agit de la même manière, font penser que l'iode et le brome sont ses meilleurs antidotes.

Quelques insectes munis d'aiguillons doivent certainement aussi sécreter une liqueur vénéneuse, qui bien qu'en quantité infiniment petite cause cependant de vives douleurs; la mouche *tsée*, qui se trouve dans certains parages de l'Afrique meridionale, fait périr un grand nombre de chevaux et de bêtes à cornes, et n'exerce pourtant aucune action sur d'autres animaux.

On n'a aucun renseignement chimique sur ces sortes de virus.

FIN DU SIXIÈME VOLUME.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE SIXIÈME VOLUME.

	Pages.
Résines, gommes-résines et baumes	1
Térébenthine	3
Résines de la térébenthine	5
Résine α ou acide pinique	*id.*
— β ou acide sylvique	6
— γ ou acide pimarique	*id.*
Résinates	8
Acides azomarique et térébique	*id.*
Résine antiar	10
— de l'arbre à brai	*id.*
— du bouleau, bétuline	11
Gomme ammoniaque	12
Assa-fœtida	*id.*
Benjoin	13
Baume de copahu	*id.*
Résine de dammara	14
Copals. — Copal tendre, ou résine animé	*id.*
Copal dur	17
Résine élémi	19
— d'euphorbe	20
Galbanum	*id.*
Résine de gayac	21
Gomme-gutte	22
Résine icica	23
Jalap. — Résines du jalap fusiforme	24
Ladanum	27
Résine laque	*id.*
Baume liquidambar	29
Mastic	*id.*
Résine de maynas ou de calaba	30
Baume de La Mecque	31
Myrrhe	*id.*
Résine ou gomme d'olivier	32
Opium	33
Gomme-résine opoponax	34
Baume du Pérou	35
Sagapénum	*id.*
Sang-dragon	36
Sandaraque	37
Scammonée	38
Styrax liquide	40
Styrol	*id.*
Styracine ou cinnaméine	42
Résine de takamahaca	*id.*
Baume de Tolu	43
Myroxacarpine	45
Substances résineuses fossiles	*id.*
Succin ou ambre jaune	46
Huiles essentielles ou essences	47
Essence de térébenthine	49
Monochlorhydrate solide, camphre artificiel	52
— liquide	53
Bichlorhydrate	54
Bromhydrates d'essence de térébenthine	*id.*
Iodhydrates *id.*	55
Isothérébenthène	56
Métatérébenthène	*id.*
Térébène	57
Colophène	*id.*
Camphilène	58
Oxyde de térébenthine	*id.*
Acide térétinique	59
— térébique	*id.*
Menthène	62
Essence de rose	*id.*
Essences oxygénées. — Camphre du Japon	63
Camphre de Bornéo	66
Acide camphorique	67
— anhydre	*id.*

Digitized by Google

	Pages.
Camphorates	68
Acide sulfocamphorique	id.
Éthers camphoriques	id.
Éther —	69
Camphoramide	70
Acide camphoramique	id.
Camphorimide	71
Essences sulfurées	id.
Essence d'ail	id.
Oxyde d'allyle	73
Essence de moutarde	id.
Acide myronique	75
Myrosine	76
Sinapine	77
Acide sinapique	id.
Sinapates	78
Sinkaline	id.
Thiosinamine on rhodaline	79
Série benzoïque. — Benzoïle	80
Essence d'amande amère	id.
Benzoïne	83
Benzile	id.
Acide benzilique	84
Chlorure de benzoïle	id.
Bromure —	85
Iodure —	id.
Cyanure —	id.
Chlorobenzol	86
Hydrure de nitrobenzoïle	id.
Hydrobenzamide	id.
Amygdaline	88
Cyanhydrate d'hydrure de benzoïle	89
Benzimide	id.
Acide formobenzoïlique	90
— benzoïque anhydre	91
— benzoïque	92
— nitrobenzoïque	id.
— binitrobenzoïque	93
— sulfobenzoïque	id.
Benzoates	94
Acide benzamique	id.
Éther benzoïque	96
— méthylbenzoïque	98
— amylbenzoïque	id.
Benzine	99
Nitrobenzine	100
Binitrobenzine	101
Azoxybenzide	id.
Azobenzide	102
Benzidine	id.
Diphénine	103
Benzamide	id.
Nitrobenzamide	105
Benzamide sulfurée	id.
Benzanilide	id.
Dibenzanilide	106
Série phénique	id.
Acide phénique ou carbolique	107
Acides bromophéniques	108
— nitrophénique	109
— bichloronitrophénique	id.
— biiodonitrophénique	id.
— binitrophénique ou nitrophénisique	id.
Binitrophénates	111
Acide bromobinitrophénique	id.
— picrique ou carbazotique ou trinitrophénique	id.
Picrates	112
Acide picranisique	113
— nitrophénamique	id.
— picramique	114
— oxyphénique	id.
Éther phénique	116
— méthylphénique	id.
— amylphénique	117
Acide phénylsulfureux	id.
— phénylsulfurique	118
Phénylamine ou aniline	id.
Anilides	119
Picoline	120
Nitraniline	id.
Dinitraniline	121
Dérivés éthyliques, etc., de l'aniline	122
Série salicylique	id.
Salicine	id.
Hydrure de salicyle	124
Dérivés de l'hydrure de salicyle	125

Digitized by Google

Pages.
Hélicine..... 127
Saligénine..... 128
Acide salicylique anhydre..... id.
— salicylique..... 129
Salicylates..... 130
Éthers salicyliques..... id.
Acide nitrosalicylique..... 131
Salicylamide..... 132
Benzoïlsalicylamide..... id.
Populine..... 133
Coumarine..... 134
Série anisique. Hydrure d'anisyle. 135
Anisine..... 137
Acide anisique..... id.
— nitranisique..... 138
Nitranisates..... id.
Chlorure d'anysile..... 139
Bromure d'anisyle..... id.
Série cinnamique..... id.
Cinnamène..... 140
Styrol..... id.
Hydrure de cinnamyle..... 141
Essence de cannelle..... id.
Acide cinnamique anhydre.... 142
— cinnamique..... id.
Cinnamates..... 144
Éthers cinnamiques..... id.
Acide chlorocinnamique..... 145
Cinnamide..... id.
Cinnanilide..... id.
Nitrocinnamide..... 146
Styrax liquide, baumes de Tolu et du Pérou..... id.
Toluène ou hydrure de toluényle. 147
Alcool benzoïque ou hydrate d'oxyde de toluényle..... 148
Acide sulfotoluénique..... id.
Toluidine..... 149
Éthyltoluidine..... 150
Cymène..... 151
Thymol ou hydrate d'oxyde de thymyle..... 152
Essence de carvi..... 153
Cumène..... id.
Cumidine..... 154

Pages.
Nitrocumidine..... 155
Cumyle..... id.
Cuminol ou hydrure de cumyle. id.
Acide cuminique anhydre..... 156
— cuminique..... 157
Cuminates..... id.
Éther cuminique..... 158
Glycérine..... id.
Chlorhydrine..... 162
Acide sulfoglycérique..... id.
— phosphoglycérique..... id.
— tartroglycérique..... 163
Acétine..... 164
Acétidine..... id.
Acroléine..... 165
Acide acrylique..... 166
Acrylates..... 167
Glycols..... id.
Glycol..... 168
Éther du glycol ou oxyde d'éthylène..... 170
Glycol diacétique..... id.
Propylglycol..... 171
Butylglycol..... 172
Butylglycol diacétique..... id.
Amylglycol..... 173
Amylglycol diacétique..... id.
Alcools polyatomiques..... 176
Combinaisons de la glycérine avec les acides bibasiques... 180
Combinaisons avec les acides tribasiques..... 182
Alcalis organiques naturels.... 184
— du quinquina..... 185
Quinine..... 186
Sels de quinine..... 189
Chlorhydrates de quinine..... 190
Sulfate de quinine..... 191
— acide de quinine..... 193
Nitrate de quinine..... id.
Valérate de quinine..... 194
Quinate de quinine..... id.
Gallotannate de quinine..... id.
Quinidine..... id.
Quinicine..... 195

Digitized by Google

	Pages.		Pages.
Éthylquinine	196	Caféine	236
Méthylquinine	*id.*	Théobromine	238
Cinchonine	*id.*	Chélidonine	*id.*
Sels de cinchonine	199	Corydaline	239
Chlorhydrates de cinchonine	*id.*	Delphine	240
Sulfate de cinchonine	*id.*	Émétine	241
Cinchonidine	200	Glaucine	242
Sels de cinchonidine	201	Glaucopicrine	243
Cinchonicine	*id.*	Helléborine	*id.*
Méthylcinchonine	*id.*	Harmaline	*id.*
Quinoléine	202	Harmine	245
Sels de quinoléine	203	Hyoscyamine	246
Aricine ou cinchovatine	*id.*	Jervine	247
Sels d'aricine	204	Ménispermine	*id.*
Alcalis de l'opium	*id.*	Picrotoxine	248
Morphine	205	Pélosine	249
Sels de morphine	207	Sanguinarine	250
Codéine	208	Solamine	251
Sels de codéine	211	Vératrine	252
Éthylcodéine	212	Conine	253
Thébaïne	*id.*	Nicotine	255
Sels de thébaïne	213	Tabac	259
Papavérine	*id.*	Fabrication du tabac	262
Sels de papavérine	214	Spartéine	265
Narcotine	*id.*	Alcaloïdes artificiels	266
Sels de narcotine	217	Méthylamine	268
Amides dérivés de la narcotine.	218	Diméthylamine	269
Méconine	220	Triméthylamine	270
Narcéine	221	Éthylamine	*id.*
Narcétine	222	Diéthylamine	272
Narcogénine	223	Triéthylamine	*id.*
Alcalis des strychnos	*id.*	Tétréthylammonium	273
Strychnine	*id.*	Méthyltriéthylammonium	274
Sels de strychnine	226	Amylamine	275
Brucine	*id.*	Diamylamine	*id.*
Sels de brucine	228	Triamylamine	276
Igasurine	229	Tétramylammonium	*id.*
Sels d'igasurine	*id.*	Bases phosphorées et arseniées.	278
Curarine	230	Matières colorantes organiques.	282
Aconitine	531	— de la garance.	285
Atropine ou daturine	232	Rubian ou rubiane	286
Colchicine	233	Acide rubérythrique	288
Agrostémmine	234	Alizarine	289
Bébéerine ou bébirine	*id.*	Purpurine	290
Berbérine	235	Brésiline	292

Digitized by Google

Pages.
Hématine..... 292
Hématéine..... 294
Acide chrysophanique..... 295
— usnique..... 297
— lécanorique..... 298
— orsellique..... 299
Éther orsellique..... 300
Acide parellique..... 301
Roccellinine..... 302
Acide évernique..... id.
— éverninique..... 303
Éther éverninique..... 304
Orcine..... id.
Béta-orcine..... 306
Orcéine..... id.
Orseille..... 308
Acide érythrique..... 309
Tournesol..... 311
Tournesol en drapeaux..... 313
Matières colorantes du carthame..... 314
Carthamine..... 315
Carmine; acide carminique..... id.
Orcanette..... 318
Rocou..... 319
Santaline..... id.
Carotine..... 320
Safranine..... id.
Quercitrine..... id.
Curcumine..... 321
Lutéoline..... 322
Chrysorhamnine..... 323
Xanthorhamnine..... id.
Purrée ou acide euxanthique ou purréique..... 324
Euxanthates..... 325
Acide bichloreuxanthique..... 326
— bibromeuxanthique..... id.
— amathionique..... 327
— nitreuxanthique..... id.
— coccinonique..... 328
— oxypicrique..... id.
Euxanthone..... id.
Acide porphyrique..... 329
— oxyporphyrique..... id.

Pages.
Morindine..... 330
Aloès..... 331
Aloïne..... 332
Aloétine..... id.
Aloïsol..... id.
Chloraloïle..... 332
Bromaloïne..... id.
Acide aloétique..... 334
— chrysamique..... id.
Chrysamide..... 336
Acide chrysamidique..... id.
Hydrochrysamide..... 337
Carotine..... id.
Indigo..... 338
Indigo bleu, indigotine..... 341
— blanc..... 346
Acide sulfophénicique..... 348
— hyposulfindigotique..... 349
Sulfindigotates..... 350
Acide sulfindigotique..... id.
— sulfoviridique..... id.
— sulfopurpurique..... 351
— sulfoflavique..... id.
— sulfofulvique et sulforufique..... 352
Isatine..... id.
Chlorisatine..... 353
Bichlorisatine..... 355
Bromisatine..... id.
Bibromisatine..... 356
Acide isatique..... id.
— chlorisatique..... id.
— bichlorisatique..... id.
Isathyde..... 357
Chlorisathyde..... id.
Bichlorisathyde..... 358
Sulfisathyde..... id.
Bisulfisathyde..... id.
Imisatine..... 360
Imasatine..... id.
Acide isamique..... id.
Isamates..... 361
Acide chlorisamique..... id.
— bichlorisamique..... id.
Isamide ou amasatine..... 362

Digitized by Google

	Pages.
Chlorisamide	362
Bichlorisamide	*id.*
Isatimide	*id.*
Carmindine bibromée	363
Indine	*id.*
Hydrindine	364
Chlorindine	*id.*
Bibromindine	*id.*
Nitrindine	*id.*
Flavindine	365
Chlorophylle	*id.*
Cyanine	368
Xanthine	369
Xanthéine	*id.*
Carotine	370
Composés azotés de nature animale	371
Matières albuminoïdes	374
Albumine	376
— végétale	381
Globuline	383
Paralbumine	*id.*
Fibrine	384
Fibrine végétale	390
Glutine ou glaïadine	*id.*
Mucine	391
Gluten	*id.*
Caséine	393
Caséine végétale ou légumine	396
Levûre	398
Vitelline	400
Ichtine	401
Ichtidine; ichtuline	*id.*
Émydine	402
Protéine	*id.*
Acide xanthoprotéique	403
Tyrosine	*id.*
Leucine	404
Osséine	406
Gélatine	407
Chondrine	410
Sucre de gélatine	411
Acide glycollique	413
— homolactique	*id.*
Limacine	414
Chitine	415
Glairine ou barégine	*id.*
Sang	416
Globules du sang	418
Hématocristalline	420
Hématosine	421
Hématoïdine	422
Sérum	424
Digestion	427
Salive	429
Ptyaline	430
Suc gastrique	432
Suc pancréatique	433
Suc intestinal	434
Bile	435
Acide taurocholique ou choléique	438
— cholique	*id.*
— paracholique	439
— cholonique	440
— cholalique	*id.*
— choloïdique	441
— cholestérique	*id.*
— nitrocholique	442
Dyslysine	443
Acide hyocholique	*id.*
Hyodyslysine	444
Cholestérine	*id.*
Acide choloïdanique	445
— chénocholique	446
Taurine	*id.*
Calculs biliaires	448
Chyle	449
Lymphe	451
Excréments	*id.*
Calculs intestinaux	454
Acide lithofellique	455
Ambre gris	456
Gaz du canal digestif	457
Urine	458
Urines pathologiques	465
Urine des animaux	468
Guano	472
Calculs urinaires	473
Urée	478
Sels d'urée	480

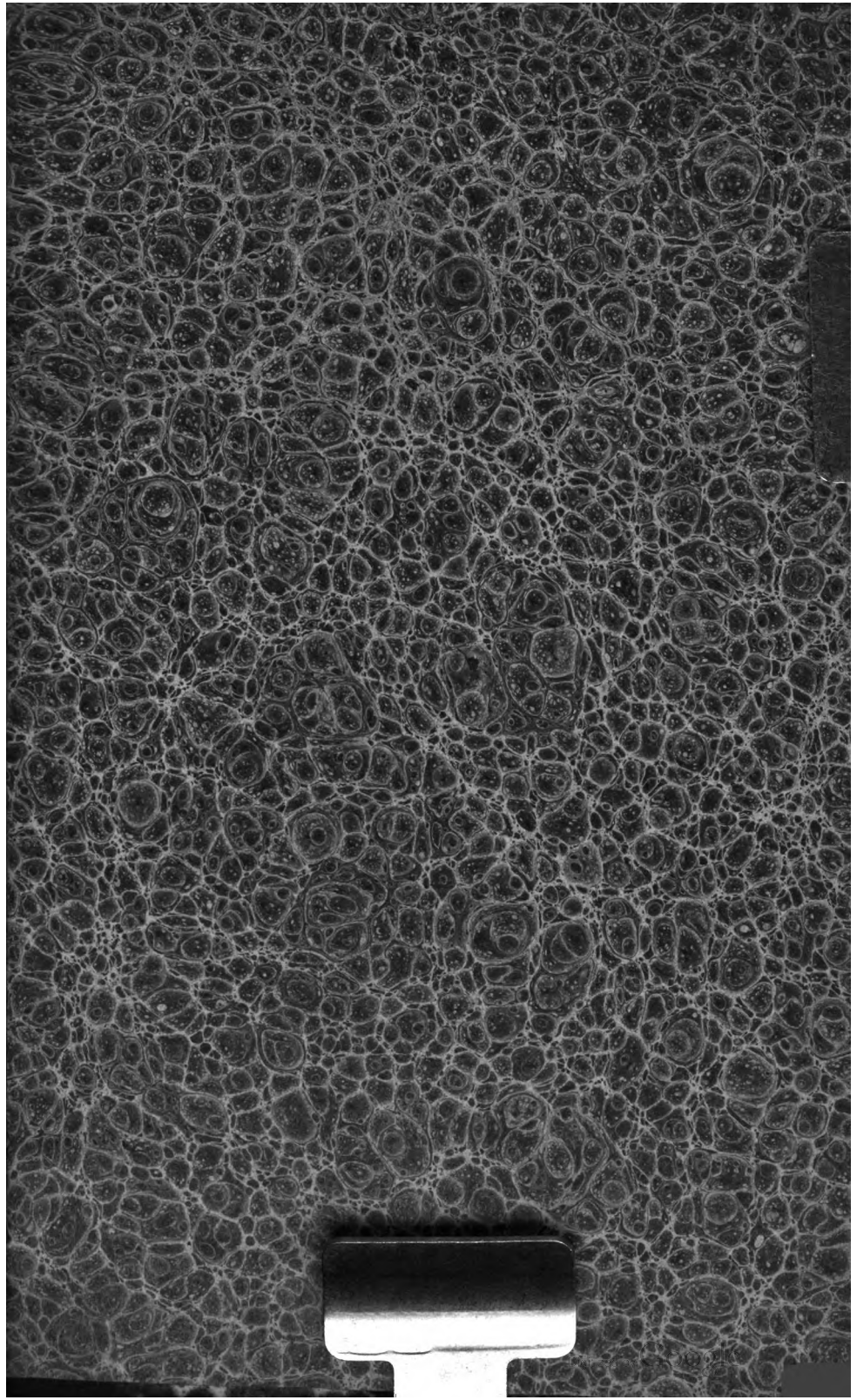
Digitized by Google

	Pages.
Nitrate d'urée	480
Chlorhydrate d'urée	*id.*
Sulfate d'urée	481
Oxalate d'urée	*id.*
Cyanurate d'urée	*id.*
Urées composées	483
Méthylurée	484
Diméthylurée	485
Éthylurée	*id.*
Diéthylurée	486
Éthylméthylurée	*id.*
Tétréthylurée	*id.*
Amylurée	*id.*
Éthylamylurée	487
Phénylurée	*id.*
Diphénylurée	488
Biuret	*id.*
Urée phosphorine	*id.*
Urées à radicaux d'acides	*id.*
Urée éthylénique	490
Urée diéthylènediéthylique	491
Acide urique	*id.*
Urates	*id.*
Acide cyanurique	494
Cyanurates	496
Acide cyanilique	*id.*
Cyanilide	*id.*
Alloxane	497
Alloxantine	499
Acide alloxanique	500
Alloxanates	*id.*
Acide dialurique	502
— mésoxalique	503
— parabanique	*id.*
— oxalurique	*id.*
Oxaluranilide	504
Acide thionurique	*id.*
— micomélique	505
— leucoturique	*id.*
Difluane	*id.*
Uramile ou dialuramile	506
Acide uramilique	*id.*
Acide purpurique	507
Murexide	*id.*
Murexane	508
Purpurates	509
Acide alliturique	*id.*
— dililurique	*id.*
— hydrilurique	510
— rosacique	*id.*
— cyanurénique	*id.*
— hippurique	511
Hippurates	513
Éthers hippuriques	514
Acide nitrohippurique	515
Nitrohippurates	516
Acide benzoglycollique	*id.*
Benzoglycollates	517
Lait	*id.*
Hypoxanthine	520
Mucus	521
Peau	*id.*
Cheveux et poils	522
Corne, écaille	523
Cerveau	524
Acide cérébrique	*id.*
— oléophosphorique	526
Chair musculaire	527
Créatine	528
Créatinine	530
Sarcosine	531
Acide inosique	533
Os	534
Tests de crustacés	535
Sperme	536
Sueur	*id.*
Suint	537
Larmes	*id.*
Pus	538
Musc	*id.*
Civette	539
Castoréum	540
Venin de la vipère	541

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google